



# THÈSE

## En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National Polytechnique de Toulouse

---

Présentée et soutenue par  
**Romain SAILLARD**

Le 25 octobre 2018

**Tenue en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu  
d'une couche de conversion au chrome trivalent -  
Influence de l'état microstructural**

---

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche :

**CIRIMAT - Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des  
Matériaux**

Thèse dirigée par  
**Christine BLANC**

Jury

**M. Bernard Normand**, Rapporteur

**M. Juan Creus**, Rapporteur

**M. Philippe Marcus**, Président

**M. Herman Terryn**, Examineur

**M. Joël Alexis**, Examineur

**Mme Marion Ely**, Examinatrice

**M. Benoît Fori**, Examineur

**M. Grégory Odemer**, Invité

**Mme Christine Blanc**, Directrice de thèse







---

"La valeur d'un homme tient dans sa capacité à donner  
et non dans sa capacité à recevoir."

*Albert Einstein*

---



---

## REMERCIEMENTS

Je tiens, tout d'abord, à remercier Christine pour ces trois années de thèse. Merci pour ta disponibilité et ton temps. Cet investissement est preuve d'une grande passion pour la recherche et parler avec toi de sciences, de la vie académique et de la vie en général m'a beaucoup apporté. Merci pour toutes les fois où tu as dû rester plus tard pour préparer les réunions et pour toutes les fois où tu as su me rassurer et me remotiver. Cette thèse a été suivie par Grégory et Bernard et je tiens également à les remercier. Grégory, pour ton implication et ta collaboration sur la fatigue. Bernard, pour les discussions sur la microstructure et sur les analyses EBSD, j'espère qu'au terme de ces trois ans, la corrosion n'est plus seulement de la trempouille pour toi.

Je souhaite ensuite remercier les membres de mon jury de thèse, merci à tous d'avoir fait partie de ce jury et merci pour la discussion, parfois passionnée, mais surtout passionnante que nous avons pu avoir. Plus particulièrement, mes premiers remerciements vont à Juan Creus et Bernard Normand pour leur lecture approfondie du manuscrit et pour avoir rapporté ces travaux. Je remercie Philippe Marcus d'avoir présidé ce jury et Joël Alexis d'avoir examiné cette thèse. Merci à Herman Terryn, pour nos échanges dans les différents congrès et pour avoir fait l'effort de parler français lors de la discussion. Marion, merci pour tous tes conseils et explications, et pour toutes les conversations scientifiques que nous avons pu avoir pendant ces trois années, autant lors des réunions d'avancement du projet NEPAL que lors des différentes conférences où nous nous sommes croisés. Enfin, un grand merci à Benoît pour ton implication dans le projet et dans ma thèse, pour ta disponibilité, ta bonne humeur, et pour toutes tes explications et formations sur les traitements de conversion. Cela a été un réel plaisir de travailler avec toi.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans un projet européen impliquant 10 entreprises, 3 équipes académiques ainsi que des financeurs et des certificateurs. Merci à tous de m'avoir fait confiance lors de ce projet et pour toutes les conversations scientifiques que nous avons pu avoir. J'ai ainsi compris les enjeux industriels et pu orienter ces travaux de thèse. Merci à Céline Gazeau d'avoir coordonné ce grand projet en tenant compte des attentes de tous les partenaires.

Cette thèse a été effectuée au sein de l'équipe MEMO du laboratoire CIRIMAT, regroupant chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs et personnels techniques avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter de sciences mais aussi de la vie en général. Merci à Dominique P. pour tes explications en mécanique et pour toutes nos discussions scientifiques et celles qui le

---

---

sont moins autour d'un café et de fromages ; à Éric, pour tes conseils et ton savoir immense sur la science des matériaux, mais aussi pour tes histoires et anecdotes ; à Jacques, pour ton expertise sur la solidification et le temps que tu as pris pour réaliser des calculs thermodynamiques ; à Moukrane, pour tes explications sur les transformations de phase ; à Christophe, pour les éclaircissements que tu m'as apportés sur les spectres XPS ; à David, pour avoir réalisé des ampoules sous vide ; à Cédric, pour les mesures AFM ; à Diane, de m'avoir aidé à caractériser les couleurs des couches ; à Gilles, pour toutes les découpes que tu as réalisées à l'atelier ; merci à tous les autres permanents du laboratoire pour la bonne ambiance et toutes nos discussions : Lydia, Aurélie, Daniel, Benoit, Juliette, Ghislaine, Jérémy, Olivier M., Rémi, Yannick, Françoise, ... je m'excuse par avance pour ceux que j'aurais oubliés. Évidemment, un grand merci à Ronan et Alexandre, toujours présents pour nous aider au labo, dans la bonne humeur et avec beaucoup de patience. Il ne faut pas oublier les super-héroïnes de ce laboratoire, sans qui rien ne fonctionnerait et qui travaillent toujours dans l'urgence : Katia, Caro, Domi B. et Domi D., merci pour votre temps, vos rires et tous ces bons moments passés avec vous !

J'aimerais aussi remercier l'ensemble du personnel de la plateforme Raimond Castaing, notamment Claudie pour tes explications, ta gentillesse et ta pédagogie lors des séances FIB, et Alessandro, pour ta bonne humeur et pour ton implication dans ma thèse, je suis content d'avoir été ton "cobaye" pour les échantillons métalliques.

Il ne faut pas oublier tout le personnel de l'école ENSIACET qui participe au cadre de vie privilégié et que je remercie. Un merci particulier à Béatrice, toujours présente pour répondre à nos problèmes informatiques ainsi qu'à Aline et Jo qui participent à la bonne humeur de ce lieu et en font un endroit chaleureux.

Pendant ces trois années plusieurs collaborations ont été mises en place. Tout d'abord au CIRIMAT avec Olivier D., merci pour le temps que tu as passé à m'aider à développer un modèle d'ellipsométrie. Mais aussi au niveau national avec l'équipe Physico-Chimie des Surfaces de l'Institut de Recherche de Chimie Paris dirigée par Philippe Marcus, merci à Antoine Seyeux pour nos discussions et pour les analyses ToF-SIMS ainsi qu'à Sandrine Zanna pour les mesures XPS. Et enfin au niveau international avec le CSIRO en Australie, un grand merci à Tony Hughes et Matthew Glenn pour nos nombreux échanges ainsi que pour les mesures EBSD.

Lors de cette thèse, j'ai eu la chance d'enseigner, sous forme de projet, merci à Agathe, Émilie et Enguerrand pour votre curiosité et votre travail ; sous forme de stage, merci à Myriam pour ton implication et pour tout le travail que tu as accompli en si peu de temps ; ou comme encadrant de

---



---

travaux pratiques, merci à Aurélien R., Antoine R., Maëleonn et Nicolas pour toutes vos explications sur les polymères, vos conseils et votre bonne humeur.

La thèse est une aventure scientifique mais surtout humaine et pendant ces trois années, j'ai eu la chance de la partager avec de nombreux doctorants et post-doctorants. Je remercie tout particulièrement la fameuse "team" corrosion. Tout d'abord Clément B. et Rosanne de m'avoir initié à la corrosion ; Marie, pour toutes nos discussions sur le 2024, et surtout pour tes blagues, tu es une artiste incomprise ; Manon, de m'avoir fait découvrir l'univers parfois tordu des mots croisés et pour tous nos échanges et manips sur la corrosion du 2024 ; Loïc, parce que tu es passionné (je ne peux pas partir sans savoir, j'allume le MEB !), pour ta spontanéité (c'est moche les cheveux long, non ?), pour avoir toujours été présent, parce que j'adore quand on parle jusqu'à 10 h du mat' (surtout quand on parle de courants vagabonds), parce que tu es quelqu'un de sincère, merci pour tout, tu occupes une place importante pour moi (et surtout dans mon appartement !) ; Xavier, avec qui j'ai passé ces trois années de thèse, merci pour tous nos échanges sur la conversion, la corrosion mais aussi sur les coraux et les crevettes-mantes ; Clément, merci d'avoir enduré ma musique parfois (souvent ?) trop forte dans le bureau, de m'avoir supporté pendant toute la rédaction et la préparation de la soutenance, merci de m'avoir écouté et rassuré ; et les nouveaux doctorants qui prennent la relève : Nizar, qui reste tout aussi curieux et passionné que quand je l'ai connu en projet et Adrien, qui me motive pour continuer le sport mais qu'on ne comprend pas toujours quand il est fatigué (il manque des mots dans ta phrase, non ?). J'aimerais également remercier tous les autres doctorants ou post-doctorants, ceux qui m'ont accueilli et intégré au labo : Franck, Jacques, Pierre G., Pierre P., Alexandra, Élodie, André, Alexandre M., Samuel, Maëla et Manue ; ceux avec qui j'ai passé la plupart de ces trois années de thèse : Matthieu, Camille, Alexandre P., Julien, Tom, Antoine, Nathan, Clément, Adeline, Laura, Maximilien, Laetitia et Marine.

Et puis, il y a ceux qui ne sont pas juste des collègues. Merci à Aurélien, parce que tu as eu la chance de voir la première répétition de ma soutenance de thèse en version (très ?) accélérée, et surtout parce que tu sais que tu peux dormir sur mon canapé, mais que tu essaies quand même de partir... ; Merci à Chacha pour notre collocation d'un jour, pour avoir crié sur Bobby et parce que oui, tu pales aigüe ; Puis vient le bureau des clowns, tout d'abord Maxime, le papillon, qui m'a laissé sa place dans le bureau, merci pour ta bonne humeur. Coco et Lolo, vous êtes mes plus belles rencontres, vous m'avez accompagné tout au long de ce voyage et je vous en remercie profondément. Coco, merci pour ta joie de vivre communicative, pour ton esprit scientifique, ta curiosité et ta grande générosité, merci pour tes "gâtés" et de m'avoir aidé à prendre confiance en

---

---

moi. Merci pour tous les fous rires, pour ton optimisme et pour tout ce que tu as fait pour moi quand j'en avais le plus besoin. Du fond du cœur, merci pour tout ! Lolo (c'est le moment de sortir tes mouchoirs Reine des neiges), merci pour tout ce que tu as fait pour moi, je sais que je te dois beaucoup d'argent pour toutes ces séances de psy ! Tu réussis tout ce que tu entreprends et ça c'est un exemple (rédiger une thèse et préparer un mariage en même temps ? Facile. Préparer un nouveau concours ? Du premier coup !). Ces trois années ont été rythmées de petits bruits tout mignons (elle a vraiment éternué là ?), de musiques de Disney, de nouvelles chaussures, mais aussi de beaucoup de discussions scientifiques et de réglages de PID. Tu m'as permis de continuer quand je n'y arrivais plus, et puis en plus tu cuisines vachement bien (merci pour les salades et petits farcis) ! Sincèrement, merci pour tout ! Et merci à Guillaume (il est où mon mari ?) d'avoir assisté à ma soutenance, j'avais mis plus d'images en couleurs rien que pour toi ! Grâce à vous j'ai aussi rencontré l'équipe de Auch avec qui j'ai passé de très bons moments pour cette dernière année de thèse, plus particulièrement Thibaud (Tweedledum & Tweedledee), Chloé (parce qu'on est trop fort à Docteur Pilule !) et Loulou (elle est où ma famille ?), merci pour tous ces souvenirs. Et enfin merci à Iman pour ton soutien pendant cette rédaction, je pense que maintenant tu es une pro des "de le".

Je finirais par remercier ceux qui me soutiennent (supportent ?) depuis bien plus longtemps : Naïs, la princesse aux talons bien trop hauts et Céline, notre Bree Van de Kamp. Merci d'avoir été là depuis presque 15 ans et d'avoir toujours cru en moi. Merci de me harceler pour prendre de mes nouvelles, de me faire rire et de m'aérer l'esprit à chaque fois que l'on se voit ! Quel chemin parcouru depuis notre première rencontre, j'espère qu'il sera encore long ! Et bien sûr ma Lulu, ma co-traveller, ma psychologue préférée, l'acheteuse compulsive. Merci d'être toi, de me remettre en question, d'avoir cette énergie et de la transmettre aux autres. J'adore passer mes soirées au téléphone avec toi, à refaire le monde et à t'écouter raconter tes périples. À toutes les trois, merci d'être là ! Et finalement ceux qui m'ont toujours soutenu sur de nombreux aspects, ma famille. Maman, Papa, vous m'avez toujours encouragé et appris à persévérer, je sais que sans vous je ne serai jamais arrivé jusqu'ici. Ma petite sœur, Manon, avec qui j'adore m'engueuler et avec qui j'ai tellement de fous rires ("Choubidouvé", tu veux dire "show me the way" ? ben c'est ce que j'ai dit !). Merci de me repousser dans mes retranchements pour me faire grandir, merci pour cette complicité que tu as su installer. Heureusement que vous êtes là, je ne vous le dis pas souvent mais sachez que je vous aime !

---





## SOMMAIRE



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
 <b>PARTIE 1. MICROSTRUCTURE, COMPORTEMENT EN CORROSION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024.....</b>	<b>11</b>
 <b>Chapitre 1. État de l'art .....</b>	<b>17</b>
I. Microstructure et propriétés mécaniques .....	17
I.1. Généralités sur les alliages d'aluminium.....	17
I.2. Évolution de la microstructure au cours des procédés de mise en forme .....	18
I.2.1. Les traitements thermomécaniques .....	18
I.2.2. Précipitation lors des étapes de mise en forme .....	20
I.2.2.1. Étapes de mise en forme primaires .....	20
I.2.2.1.1. Les particules intermétalliques grossières .....	20
I.2.2.1.2. Les dispersoïdes .....	22
I.2.2.2. Traitement de durcissement structural.....	23
I.2.2.2.1. Les zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky .....	26
I.2.2.2.2. Précipitation intergranulaire et précipitation durcissante .....	26
I.3. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques .....	30
I.3.1. Impact de la précipitation grossière et des dispersoïdes.....	30
I.3.2. Influence de la précipitation durcissante .....	32
II. Comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 .....	35
II.1. Corrosion de l'aluminium.....	35
II.2. Sensibilité à la corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 .....	37
II.2.1. Effet des particules intermétalliques grossières .....	37
II.2.2. La corrosion par piqûres.....	40
II.2.2.1. Amorçage des piqûres de corrosion .....	40
II.2.2.2. Propagation des piqûres de corrosion .....	42
II.2.3. La corrosion intergranulaire.....	43
II.2.4. Influence du vieillissement sur le comportement en corrosion.....	45
 <b>Chapitre 2. Matériaux et méthodes expérimentales.....</b>	<b>49</b>
I. Présentation des matériaux de l'étude.....	49
II. Préparation de surface des échantillons.....	49
III. États métallurgiques : matériaux de réception et traitements thermiques.....	50

---

IV. Méthodes de caractérisation de la microstructure .....	51
IV.1. Taille de grains.....	51
IV.2. Précipitation intermétallique grossière .....	52
IV.3. Précipitation intergranulaire et précipitation durcissante .....	53
V. Méthodes de caractérisation du comportement électrochimique.....	54
V.1. Préparation avant mesure .....	54
V.2. Comportement en corrosion.....	56
VI. Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques .....	57
VI.1. Essais de dureté .....	57
VI.2. Comportement en traction .....	57

### **Chapitre 3. Relation entre microstructure et comportement en corrosion ..... 61**

I. Microstructures et propriétés mécaniques .....	61
I.1. Caractérisation de la taille de grains .....	61
I.1.1. Effet du laminage à chaud (AA2024 T351).....	61
I.1.2. Effet du laminage à froid (AA2024 T3).....	63
I.1.2.1. État de référence AA2024 T3.....	63
I.1.2.2. Microstructures modèles : Remis en solution et Revenu – 12h .....	64
I.2. Caractérisation de la précipitation.....	65
I.2.1. Précipités intermétalliques grossiers .....	65
I.2.2. Précipitation durcissante et précipitation intergranulaire .....	67
I.2.2.1. États maturés .....	67
I.2.2.1.1. Tôle fine (Référence & Remis en solution) .....	67
I.2.2.1.2. Tôle épaisse (AA2024 T351) .....	69
I.2.2.2. Effet des traitements de revenu (AA2024 T8) .....	69
I.3. Impact de la microstructure sur les propriétés mécaniques .....	75
I.3.1. Étude de la dureté.....	75
I.3.1.1. Mesures de dureté selon le plan d'étude : tôle épaisse d'alliage 2024 T351	
.....	75
I.3.1.2. Évolution de la dureté lors du durcissement structural : tôle fine	
AA2024 T3 .....	76
I.3.2. Évolution du comportement en traction .....	77
I.3.2.1. Comportement en fonction du plan d'analyse (Tôle épaisse 2024 T351)...	78
I.3.2.2. Comportement en traction en fonction de l'épaisseur de la tôle (T3 vs	
T351) .....	80

---



I.3.2.3. Influence de la maturation / mise en solution (T3 vs T4) .....	81
I.3.2.4. Influence du revenu au pic à 190 °C (T3 vs T8) .....	82
I.4. Conclusion .....	85
II. Comportement en corrosion des matériaux nus .....	86
II.1. Comportement électrochimique de l'alliage 2024 mûré .....	86
II.1.1. Sensibilité à la corrosion localisée .....	86
II.1.2. Comportement électrochimique à l'état mûré .....	87
II.1.2.1. Influence de la profondeur de prélèvement (tôle épaisse à l'état T351) ...	87
II.1.2.2. Influence de l'épaisseur de la tôle (T3 vs T351) .....	88
II.2. Impact d'une remise en solution sur le comportement en corrosion .....	89
II.3. Impact du revenu sur le comportement en corrosion .....	90
II.3.1. Influence sur le comportement électrochimique .....	90
II.3.2. Influence de l'état métallurgique sur les mécanismes de corrosion .....	93
II.3.2.1. Morphologie des piqûres de corrosion .....	93
II.3.2.2. Corrosion intergranulaire .....	94
II.4. Conclusion .....	96
 <b>PARTIE 2. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA SURFACE DES</b>	
<b>MATÉRIAUX D'ÉTUDE.....</b>	<b>97</b>
 <b>Chapitre 1. État de l'art .....</b>	<b>101</b>
I. Effet des traitements thermiques sur la surface des échantillons .....	101
II. Rôle des pré-traitements .....	103
II.1. Le pré-dégraissage à l'acétone .....	104
II.2. Le dégraissage alcalin .....	105
II.3. Le décapage .....	106
III. Morphologie des surfaces après les pré-traitements .....	109
III.1. Effet des pré-traitements sur les particules intermétalliques.....	109
III.2. Effet des pré-traitements sur la rugosité de surface.....	110
III.3. Autres effets des pré-traitements - Morphologie des surfaces pré-traitées .....	112
IV. Enrichissement de la surface en cuivre après les pré-traitements .....	114
IV.1. Évolution du taux de cuivre après l'étape de dégraissage alcalin .....	115
IV.2. Évolution du taux de cuivre après l'étape de décapage acide .....	117
 <b>Chapitre 2. Méthodes expérimentales .....</b>	<b>121</b>

---

I. Les étapes de pré-traitement.....	121
I.1. Le dégraissage alcalin .....	121
I.2. Le décapage acide .....	122
II. Techniques de caractérisation de la surface .....	123
II.1. Étude de la morphologie de la surface .....	123
II.1.1. Microscopie à force atomique (AFM).....	123
II.1.2. Analyse d'images.....	124
II.2. Étude de la chimie de surface.....	125
II.2.1. Voltampérométrie cyclique .....	125
II.2.1.1. Paramètres de la mesure .....	125
II.2.1.2. Traitement des données.....	126
II.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	126
II.2.2.1. Principe de l'XPS.....	126
II.2.2.2. Instrument de mesure .....	127
II.2.2.3. Traitement des données XPS .....	128
II.2.2.3.1. Exploitation des spectres XPS.....	128
II.2.2.3.2. Épaisseur d'une couche d'oxyde .....	129
II.2.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) .....	131
II.2.3.1. Principe du ToF-SIMS .....	131
II.2.3.2. Instrument de mesure .....	133
 <b>Chapitre 3. Impact des pré-traitements sur la surface des matériaux d'étude.....</b>	<b>135</b>
I. Influence des pré-traitements sur l'échantillon Référence AA2024 T3 .....	135
I.1. Impact des pré-traitements sur l'épaisseur de la couche d'oxyde .....	135
I.2. Caractérisation de la morphologie de la surface pré-traitée .....	138
II. Influence des pré-traitements sur l'échantillon Remis en solution .....	140
II.1. Impact du traitement thermique de mise en solution.....	140
II.1.1. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	140
II.1.2. Évolution de la teneur en magnésium en surface des échantillons .....	142
II.2. Effet des pré-traitements sur la couche d'oxyde .....	144
II.2.1. Impact des pré-traitements sur l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	144
II.2.2. Impact des pré-traitements sur la composition de la surface.....	145
II.2.2.1. Évolution de la teneur en magnésium à la suite des pré-traitements ....	145
II.2.2.1. Évolution de la teneur en cuivre à la suite des pré-traitements .....	147
III. Influence des pré-traitements sur les échantillons Revenus.....	150

---

III.1. Impact du traitement thermique de durcissement structural.....	150
III.1. Effet des pré-traitements sur la couche d'oxyde issue du traitement thermique de durcissement structural (revenu).....	153
III.1.1. Impact des pré-traitements sur l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	153
III.1.2. Impact des pré-traitements sur la composition de la couche d'oxyde.....	154
III.1.2.1. Évolution de la rugosité .....	155
III.1.2.2. Modification de la répartition du cuivre en surface.....	156
IV. Influence de l'épaisseur de la tôle .....	159
IV.1. Caractérisation de la surface des tôles à la suite des pré-traitements.....	159
IV.2. Modification de la teneur en cuivre au cours des pré-traitements.....	160
IV.3. Réactivité liée à la microstructure.....	162
IV.3.1. Réactivité des interfaces .....	162
IV.3.2. Réactivité des grains.....	166
IV.3.3. Réactivité des particules intermétalliques grossières .....	168
V. Conclusion .....	171

## **PARTIE 3. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA STRUCTURE DE LA COUCHE DE CONVERSION ET SUR SES PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION ..... 173**

<b>Chapitre 1. État de l'art .....</b>	<b>177</b>
I. Couches de conversion chimique à base de chrome hexavalent (CCC) .....	178
I.1. Formation et structure de la couche de conversion.....	179
I.2. Propriétés anti-corrosion de la couche de conversion .....	182
II. Formation des couches de conversion chimique à base de chrome trivalent (TCP) ..	182
II.1. Formation de la couche de conversion TCP .....	183
II.2. Influence de la microstructure sur la formation de la couche TCP .....	185
II.2.1. Les particules intermétalliques grossières .....	185
II.2.2. Les ségrégations d'éléments d'alliage .....	188
II.2.3. La redéposition du cuivre en surface .....	190
III. Structure et propriétés anti-corrosion des couches TCP .....	191
III.1. Structure et composition de la couche de conversion.....	191
III.2. Propriétés anti-corrosion de la couche de conversion .....	193
IV. Influence du post-traitement sur la tenue en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu d'une couche TCP .....	196

---

<b>Chapitre 2. Méthodes expérimentales .....</b>	<b>199</b>
I. Le traitement de conversion .....	199
I.1. L'étape de conversion à base de chrome trivalent .....	199
I.2. Le post-traitement au lanthane.....	200
II. Caractérisation des couches de conversion .....	200
II.1. Interférométrie .....	200
II.2. Colorimétrie .....	201
II.3. Ellipsométrie spectroscopique .....	203
II.4. Découpe FIB (Focus Ion Beam).....	204
III. Évaluations des propriétés anti-corrosion .....	205
III.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	205
III.2. Brouillard salin (BS).....	208
 <b>Chapitre 3. Structure des couches de conversion et comportement en corrosion des matériaux revêtus.....</b>	 <b>209</b>
I. Échantillon Référence (AA2024 T3).....	209
I.1. Structure de la couche de conversion .....	209
I.1.1. Formation de la couche.....	209
I.1.2. Structure et composition de la couche .....	211
I.2. Comportement en corrosion du matériau revêtu .....	213
II. Influence du traitement de Remise en solution .....	216
II.1. Structure de la couche de conversion .....	217
II.1.1. Couleur de la couche .....	217
II.1.2. Structure et composition de la couche .....	218
II.2. Comportement en corrosion des matériaux revêtus.....	219
III. Influence du traitement thermique de durcissement structural .....	220
III.1. Caractérisation des couches de conversion .....	220
III.1.1. Formation des couches.....	220
III.1.2. Couleur des couches .....	221
III.1.3. Structure et composition des couches .....	223
III.1.4. Rugosité des couches .....	225
III.1.5. Épaisseur des couches .....	227
III.2. Impact du revenu sur le comportement en corrosion des matériaux revêtus ...	231
IV. Influence de l'épaisseur de la tôle .....	239
IV.1. Comparaison des propriétés anti-corrosion des couches de conversion.....	239

---

---

IV.2. Formation des couches .....	243
IV.3. Structures des couches .....	245
IV.4. Évolution des propriétés des couches en fonction de l'épaisseur de la tôle .....	247
V. Nouveaux facteurs microstructuraux.....	248
V.1.1. Réactivité des joints de grains.....	248
V.1.2. Réactivité liée à la présence de particules intermétalliques grossières.....	251
VI. Conclusion .....	254
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>257</b>
 <b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>263</b>
 ANNEXE 1.    INFLUENCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS .....	285
 ANNEXE 2.    INFLUENCE DE LA PRÉPARATION DE SURFACE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS .....	291
 ANNEXE 3.    ÉVOLUTION DE LA DURÉE DE VIE EN FATIGUE AU COURS DES ÉTAPES DU TRAITEMENT DE CONVERSION À BASE DE CHROME TRIVALENT .....	297
 <b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>315</b>
 <b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>335</b>



## INTRODUCTION





---

### QUAND LE RESPECT DE L'ENVIRONNEMENT...

Du fait de sa faible masse volumique, l'aluminium est un métal de choix pour le domaine aéronautique, permettant la **réduction de la masse** de la structure des avions et conduisant par conséquent à la **diminution de la consommation énergétique** des aéronefs. Cependant, afin de résister aux efforts exercés sur la structure des avions, l'aluminium est allié afin d'augmenter ses caractéristiques mécaniques. L'alliage le plus utilisé dans le secteur aéronautique est l'**alliage d'aluminium à durcissement structural 2024**. Cependant, du fait de la présence en quantité non négligeable de **cuivre** et de **magnésium** corrélée à la formation de particules intermétalliques diverses, des hétérogénéités de réactivité chimique et/ou électrochimique apparaissent au sein de l'alliage. Ces hétérogénéités induisent une augmentation de la **sensibilité à la corrosion**, et plus particulièrement à la corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Afin de le protéger de ces phénomènes de corrosion, des traitements de surface sont appliqués tels que des **conversions chimiques** ou électrochimiques et des peintures. Ces couches et/ou revêtements sont pour la plupart composés de chrome hexavalent car cet élément possède de très bonnes propriétés anti-corrosion – un effet barrière efficace et la capacité de venir « cicatriser » un défaut – évitant ainsi à l'alliage d'être en contact avec le milieu environnant, cause de l'amorçage des phénomènes de corrosion.

Cependant, le **chrome hexavalent** se trouve être un élément nocif pour l'environnement et pour la santé du fait de son caractère **CMR** (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique). Cela pose des problèmes de sécurité pour les agents qui le manipulent lors des phases d'élaboration des couches de conversion et/ou d'application du revêtement, des phases de maintenance ou des phases de retouche. De plus, le cas des avions en fin de vie vient aussi s'ajouter, avec des problématiques de traitement des déchets et de stockage des parties revêtues qui pourraient polluer l'environnement en se dégradant.

C'est pourquoi une directive européenne a vu le jour en 2007, la réglementation **REACH** (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals ou en français, système d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques). Cette réglementation permet le contrôle de l'utilisation de produits chimiques dangereux pour l'Homme et pour l'environnement. Le secteur aéronautique n'est pas épargné par cette directive et se doit donc de mettre en place de nouvelles solutions de protection des alliages d'aluminium n'utilisant pas d'éléments toxiques.

... DEVIENT UNE PROBLÉMATIQUE COMMUNE, ...

Ainsi, les industriels du secteur aéronautique ont mis en place des projets de Recherche et Développement afin de modifier la chimie des différents revêtements et/ou couches de conversion et éliminer le chrome hexavalent. La solution à court et moyen terme est l'utilisation du **chrome trivalent**, sans danger pour la santé et l'environnement, même si, à long terme, le chrome devra être totalement absent des différentes couches anti-corrosion, car le chrome est plus stable à son degré d'oxydation +VI, ce qui signifie que le chrome trivalent peut s'oxyder en chrome hexavalent au cours du temps.

Les premiers traitements de conversion chimique à base de chrome trivalent ont ainsi vu le jour. Cependant, les premiers essais de tenue à la corrosion, réalisés par les entreprises du domaine, des alliages d'aluminium 2024 revêtus de cette nouvelle conversion chimique, montrent que **ce traitement n'apporte pas une protection aussi efficace contre la corrosion que son prédécesseur**. Un besoin de compréhension des processus de corrosion mis en jeu sur les alliages revêtus est mis en évidence ici ; en effet, grâce aux excellentes propriétés anti-corrosion du chrome hexavalent, la microstructure des échantillons n'influe que très peu sur leur tenue en corrosion une fois revêtus, ce qui n'est plus le cas avec le traitement de conversion à base de chrome trivalent. Ainsi, selon la coulée étudiée, les entreprises du domaine ont constaté des disparités dans les résultats de tenue au brouillard salin de différents échantillons. Or, selon l'histoire thermo-mécanique des tôles, qui peut être légèrement différente d'une coulée à l'autre, la microstructure peut être quelque peu modifiée ce qui conduit visiblement à des différences de durée de vie des échantillons.

Par ailleurs, des tests de brouillard salin ont aussi été menés sur des tôles de différentes épaisseurs. Selon les épaisseurs, les tôles ne sont pas utilisées avec une même préparation de surface. En effet, les tôles fines laminées à chaud puis à froid sont utilisées directement pour les pièces de structure, avec une surface brute de laminage, alors que les tôles épaisses laminées à chaud seulement sont, quant à elles, usinées avant d'être introduites dans les aéronefs. Une chute drastique de la tenue en corrosion a été observée pour les tôles épaisses par rapport aux tôles fines.

**La préparation de surface** ainsi que la **microstructure complexe** des alliages d'aluminium 2024 ont donc un impact non négligeable sur la **croissance** du nouveau traitement de conversion et par la suite sur **les propriétés anti-corrosion des couches formées**. En attestent les résultats des tests normés de brouillard salin réalisés par les industriels.

---

---

### ... UNE RECHERCHE COLLABORATIVE EST INITIÉE ...

Afin de répondre à cette problématique, et plus largement afin de formuler de nouveaux traitements de conversion sans utilisation du chrome, qu'il soit hexavalent ou trivalent, tout en évaluant l'impact de la préparation de surface et de la microstructure sur la croissance et sur les propriétés anti-corrosion des couches formées, un projet de recherche a été initié, le projet **NEPAL**. Ce projet, dont l'acronyme signifie **N**ouvell**E**s **P**rotection des **A**luminiums, rassemble 13 partenaires d'une grande complémentarité :

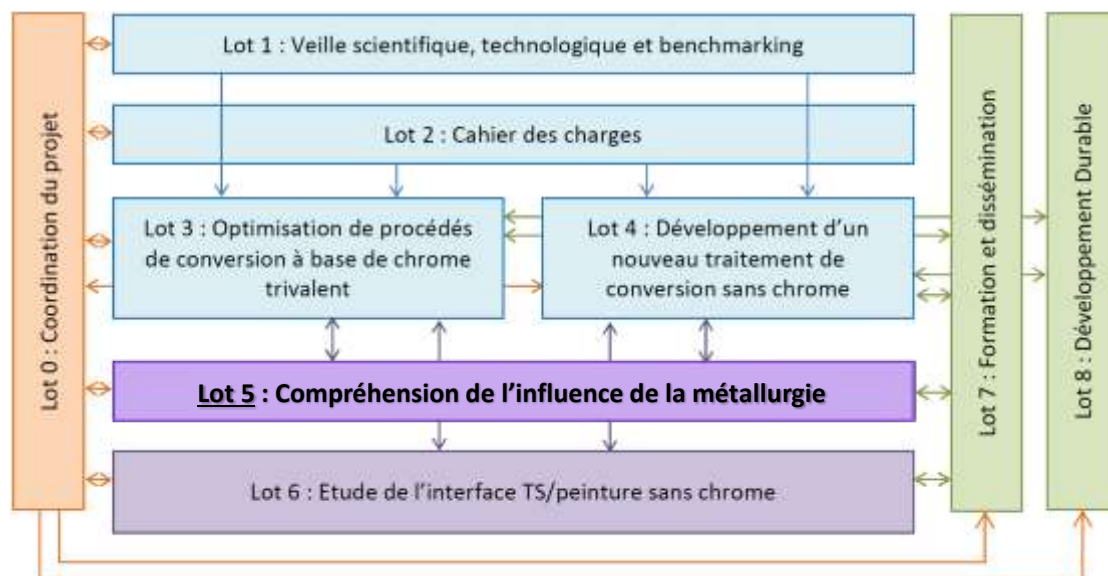
- 1 avionneur : Dassault ;
- 4 équipementiers : Daher Socata, Liebherr Aerospace Toulouse, UTC Ratier-Figeac et UTC Goodrich ;
- 1 fournisseur de matière : Constellium ;
- 1 formulateur de procédés de traitements de surface : Socomore ;
- 1 formulateur de peintures : Mapaéro ;
- 2 traiteurs de surface : GIT et Mecaprotec Industries ;
- 3 équipes scientifiques au sein de 2 laboratoires : l'équipe Physico Chimie des Surfaces (PCS) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) ainsi que les équipes Revêtements et Traitements de Surface (RTS) et Mécanique, Microstructure, Oxydation, corrosion (MEMO) du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT).

Dans le but d'organiser le projet, différents lots ont été définis. Le rôle de chaque partenaire a été défini en fonction de son expertise. Ainsi le projet NEPAL se découpe en 9 lots :

- Lot 0 – Coordination du projet : par l'entreprise Mecaprotec Industries, initiateur du projet ;
- Lot 1 – Veille scientifique, technologique et benchmarking : par l'ensemble des partenaires du projet ;
- Lot 2 – Cahier des charges : définition des exigences aéronautiques par l'avionneur et les équipementiers (donneurs d'ordre) ;
- Lot 3 – Optimisation de procédés de conversion à base de chrome trivalent : amélioration des performances des nouveaux traitements de conversion afin d'égaliser les performances de ceux à base de chrome hexavalent ;
- Lot 4 – Développement d'un nouveau traitement de conversion sans chrome, l'objectif étant de développer un traitement unique pour la protection de l'ensemble des alliages d'aluminium utilisés dans le domaine aéronautique ;

- **Lot 5 – Compréhension de l'influence de la métallurgie** : ce lot a pour responsable l'entreprise Constellium, fabricant de l'alliage d'aluminium de l'étude, et pour principal partenaire l'équipe MEMO du CIRIMAT. Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce lot dont le principal objectif est l'identification des relations entre les états microstructuraux des tôles d'alliages d'aluminium et la tenue en corrosion des couches de conversion, à base de chrome trivalent, qui sont formées sur ces derniers.
- Lot 6 – Étude de l'interface traitement de surface / peinture sans chrome : compréhension des interactions et des mécanismes d'adhérence des peintures sans chrome sur les nouvelles couches de conversion ;
- Lot 7 – Formation et dissémination : ce lot permet au projet NEPAL d'être visible à l'échelle internationale avec la publication d'articles dans des revues scientifiques et techniques et la communication lors de congrès scientifiques. Le consortium montre ainsi son intérêt pour la protection de l'environnement et son implication pour l'avancée de la recherche scientifique ;
- Lot 8 – Développement durable : évaluation des impacts des procédés sur l'environnement et sur la santé publique, étude de la réduction du chrome trivalent en chrome hexavalent et étude sur l'évolution du nombre d'emplois.

Le synoptique ci-dessous représente les interactions entre les différents lots :



### ... AUTOUR D'UN PROJET BIEN ENTOURÉ.

L'étude développée par l'équipe MEMO du CIRIMAT, dans le cadre de cette thèse, est financièrement soutenue par le **Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie** français

au travers de l'organisme français de financement et de développement des entreprises **BPI-France** et par la **Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée** grâce à des subventions de l'**Union Européenne**, le Fonds Européen de Développement Régional (**FEDER**) et le Fonds Unique Interministériel (**FUI**), qui soutient la recherche collaborative par des partenariats entre laboratoires et entreprises.

Le projet est suivi par quatre pôles de compétitivité industriel, EMC2, Astech Paris Région, ViaMéca et Aerospace Valley, écosystèmes performants dans le domaine des technologies avancées visant à accroître les positions de leader européen de l'industrie aéronautique française.

Finalement, les nouvelles couches de conversion étudiées dans le projet NEPAL sont amenées à être utilisées sur tous types d'aéronefs y compris sur les avions ou hélicoptères militaires. Ainsi les avancées du projet sont aussi suivies par la Direction Générale de l'Armement français (DGA) et par le Ministère de la Défense, renommé Ministère des Armées en 2017.

Comme indiqué précédemment, ce travail de thèse vise à évaluer l'influence de la microstructure de l'alliage 2024 sur sa tenue en corrosion une fois revêtu d'une couche de conversion au chrome trivalent. Le manuscrit propose une synthèse du travail réalisé en ce sens. Il est scindé en trois parties :

- la première partie présente une étude de la microstructure, des propriétés mécaniques et du comportement en corrosion de l'alliage sélectionné dans ce projet, l'alliage d'aluminium 2024, fourni sous forme de tôles de différentes épaisseurs ;
- la seconde partie est consacrée à l'influence des étapes de pré-traitement sur les propriétés de surface des différents échantillons étudiés ;
- enfin, la troisième partie s'intéresse à l'influence de la microstructure de l'alliage sur la structure de la couche de conversion et ses propriétés anti-corrosion.

Ces trois parties sont construites selon le même schéma avec un chapitre relatif à l'état de l'art, un autre consacré à la présentation des méthodes et techniques expérimentales et enfin un dernier chapitre qui rassemble les résultats obtenus. L'ensemble est précédé par la présente introduction et le manuscrit s'achève sur quelques pages de conclusions et perspectives. Certains résultats ont été présentés en annexes pour alléger le corps du manuscrit.









## **Partie 1.** MICROSTRUCTURE, COMPORTEMENT EN CORROSION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024



## **PARTIE 1. MICROSTRUCTURE, COMPORTEMENT EN CORROSION ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 ..... 11**

### **Chapitre 1. État de l'art ..... 17**

I. Microstructure et propriétés mécaniques .....	17
I.1. Généralités sur les alliages d'aluminium.....	17
I.2. Évolution de la microstructure au cours des procédés de mise en forme .....	18
I.2.1. Les traitements thermomécaniques .....	18
I.2.2. Précipitation lors des étapes de mise en forme .....	20
I.2.2.1. Étapes de mise en forme primaires .....	20
I.2.2.1.1. Les particules intermétalliques grossières .....	20
I.2.2.1.2. Les dispersoïdes .....	22
I.2.2.2. Traitement de durcissement structural.....	23
I.2.2.2.1. Les zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky .....	26
I.2.2.2.2. Précipitation intergranulaire et précipitation durcissante .....	26
I.3. Influence de la précipitation sur les propriétés mécaniques .....	30
I.3.1. Impact de la précipitation grossière et des dispersoïdes.....	30
I.3.2. Influence de la précipitation durcissante .....	32
II. Comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 .....	35
II.1. Corrosion de l'aluminium.....	35
II.2. Sensibilité à la corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024 .....	37
II.2.1. Effet des particules intermétalliques grossières .....	37
II.2.2. La corrosion par piqûres.....	40
II.2.2.1. Amorçage des piqûres de corrosion .....	40
II.2.2.2. Propagation des piqûres de corrosion .....	42
II.2.3. La corrosion intergranulaire.....	43
II.2.4. Influence du vieillissement sur le comportement en corrosion.....	45

### **Chapitre 2. Matériaux et méthodes expérimentales..... 49**

I. Présentation des matériaux de l'étude.....	49
II. Préparation de surface des échantillons.....	49
III. États métallurgiques : matériaux de réception et traitements thermiques.....	50
IV. Méthodes de caractérisation de la microstructure .....	51
IV.1. Taille de grains.....	51

IV.2. Précipitation intermétallique grossière .....	52
IV.3. Précipitation intergranulaire et précipitation durcissante .....	53
V. Méthodes de caractérisation du comportement électrochimique.....	54
V.1. Préparation avant mesure .....	54
V.2. Comportement en corrosion .....	56
VI. Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques .....	57
VI.1. Essais de dureté .....	57
VI.2. Comportement en traction .....	57

### **Chapitre 3. Relation entre microstructure et comportement en corrosion ..... 61**

I. Microstructures et propriétés mécaniques .....	61
I.1. Caractérisation de la taille de grains .....	61
I.1.1. Effet du laminage à chaud (AA2024 T351).....	61
I.1.2. Effet du laminage à froid (AA2024 T3).....	63
I.1.2.1. État de référence AA2024 T3.....	63
I.1.2.2. Microstructures modèles : Remis en solution et Revenu – 12h .....	64
I.2. Caractérisation de la précipitation.....	65
I.2.1. Précipités intermétalliques grossiers .....	65
I.2.2. Précipitation durcissante et précipitation intergranulaire .....	67
I.2.2.1. États maturés .....	67
I.2.2.1.1. Tôle fine (Référence & Remis en solution) .....	67
I.2.2.1.2. Tôle épaisse (AA2024 T351) .....	69
I.2.2.2. Effet des traitements de revenu (AA2024 T8) .....	69
I.3. Impact de la microstructure sur les propriétés mécaniques .....	75
I.3.1. Étude de la dureté.....	75
I.3.1.1. Mesures de dureté selon le plan d'étude : tôle épaisse d'alliage 2024 T351 .....	75
I.3.1.2. Évolution de la dureté lors du durcissement structural : tôle fine AA2024 T3 .....	76
I.3.2. Évolution du comportement en traction .....	77
I.3.2.1. Comportement en fonction du plan d'analyse (Tôle épaisse 2024 T351)...78	
I.3.2.2. Comportement en traction en fonction de l'épaisseur de la tôle (T3 vs T351) .....	80
I.3.2.3. Influence de la maturation / mise en solution (T3 vs T4) .....	81
I.3.2.4. Influence du revenu au pic à 190 °C (T3 vs T8) .....	82

I.4. Conclusion .....	85
II. Comportement en corrosion des matériaux nus.....	86
II.1. Comportement électrochimique de l'alliage 2024 mûré .....	86
II.1.1. Sensibilité à la corrosion localisée .....	86
II.1.2. Comportement électrochimique à l'état mûré .....	87
II.1.2.1. Influence de la profondeur de prélèvement (tôle épaisse à l'état T351) ...	87
II.1.2.2. Influence de l'épaisseur de la tôle (T3 vs T351) .....	88
II.2. Impact d'une remise en solution sur le comportement en corrosion .....	89
II.3. Impact du revenu sur le comportement en corrosion.....	90
II.3.1. Influence sur le comportement électrochimique .....	90
II.3.2. Influence de l'état métallurgique sur les mécanismes de corrosion .....	93
II.3.2.1. Morphologie des piqûres de corrosion .....	93
II.3.2.2. Corrosion intergranulaire .....	94
II.4. Conclusion .....	96



## Chapitre 1. ÉTAT DE L'ART

### I. MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

#### I.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre (8,3 % en poids) [1]. Pourtant ce métal a été récemment découvert et il faut attendre la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle pour qu'il soit utilisé industriellement [2]. Ce développement débute en 1886 avec la présentation de l'électrolyse de l'alumine par Paul Héroult en France et par Charles Martin Hall aux Etats-Unis [3]. L'aluminium est le métal le plus utilisé après le fer et sa production annuelle ne cesse d'augmenter (*Figure 1-1*). En effet, l'aluminium possède de bonnes propriétés, comme sa faible résistivité électrique ( $2,65 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  à 20 °C), sa bonne conductivité thermique ( $237 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ ), sa formabilité et sa résistance à la corrosion atmosphérique grâce à sa couche d'oxyde  $Al_2O_3$  très protectrice. De plus, le fait qu'il se prête à tous les processus de transformation (laminage, filage, matriçage, moulage, ...) en fait un matériau de premier choix [4].

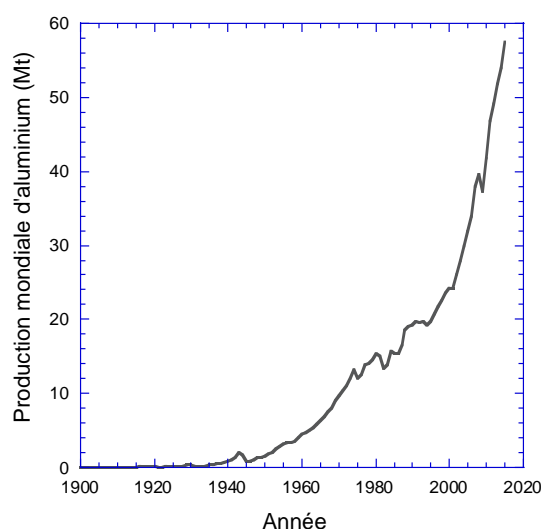


Figure 1-1 : Évolution de la production mondiale d'aluminium [5].

L'aluminium est utilisé dans de nombreux domaines, comme le secteur du bâtiment ou encore de l'emballage et principalement dans le domaine des transports. En effet, sa faible masse volumique de  $2,70 g \cdot cm^{-3}$ , comparée à celle du titane ( $4,51 g \cdot cm^{-3}$ ), ou celle du fer ( $7,85 g \cdot cm^{-3}$ ), permet l'allègement des structures aéronautiques et automobiles [2].

Cependant, l'aluminium pur possède une faible résistance mécanique. Afin de le rendre compétitif par rapport aux alliages de titane ou de fer, des éléments sont ajoutés pour obtenir des

alliages ayant une meilleure tenue mécanique [6]. Ces alliages sont classés par série en fonction de l'élément d'alliage majoritaire (*Tableau 1-1*). Toutefois, tous les éléments ajoutés, éléments d'alliage secondaires ou impuretés issues de la production de l'aluminium (fer et silicium), vont également impacter les propriétés des alliages et leurs teneurs doivent donc être parfaitement contrôlées.

*Tableau 1-1 : Familles d'alliages d'aluminium selon l'élément d'alliage majoritaire.*

<i>Série</i>	<i>Élément d'alliage principal</i>
1xxx	Aucun (Al > 99 %)
2xxx	Cuivre
3xxx	Manganèse
4xxx	Silicium
5xxx	Magnésium
6xxx	Magnésium + Silicium
7xxx	Zinc + Magnésium
8xxx	Divers

Parmi ces familles d'alliage d'aluminium, on distingue deux catégories : les alliages non trempants (pour les séries 1xxx, 3xxx et 5xxx) et les alliages à durcissement structural (pour les séries 2xxx, 6xxx et 7xxx). Afin d'améliorer la résistance mécanique de ces alliages, des traitements thermiques et/ou mécaniques sont effectués. Pour les alliages non trempants, l'écrouissage est le seul traitement permettant de les durcir. La déformation plastique s'accompagne de la formation de dislocations qui vont interagir entre elles et avec les interfaces (joints de grains par exemple) [7]. Pour les alliages à durcissement structural, une série de traitements thermomécaniques permet de faire précipiter des phases durcissantes. Ces phases vont perturber le mouvement des dislocations et ainsi permettre l'amélioration de propriétés mécaniques de l'alliage.

## 1.2. ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DES PROCÉDÉS DE MISE EN FORME

### 1.2.1. LES TRAITEMENTS THERMOMÉCANIQUES

L'alliage d'aluminium 2024 est un alliage à durcissement structural dont la plage de composition est donnée dans le *Tableau 1-2*.



Tableau 1-2 : Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 [8].

Éléments (% pds)	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Autres	Al
Min	3,8	1,2	0,3	-	-	-	-	-	-	Base
Max	4,9	1,8	0,9	0,5	0,5	0,25	0,15	0,10	0,15	

Afin d'obtenir la microstructure finale souhaitée, cet alliage subit plusieurs étapes de mise en forme qui sont illustrées sur la *Figure 1-2*. Les premières de ces étapes sont la coulée puis le laminage. Ces étapes de mise en forme « primaires » permettent d'obtenir une tôle d'aluminium d'épaisseur souhaitée. Vient ensuite le traitement de durcissement structural permettant la précipitation des éléments d'alliage majoritaires, le cuivre et le magnésium. Cette précipitation est possible grâce à différents traitements thermiques et/ou mécaniques.

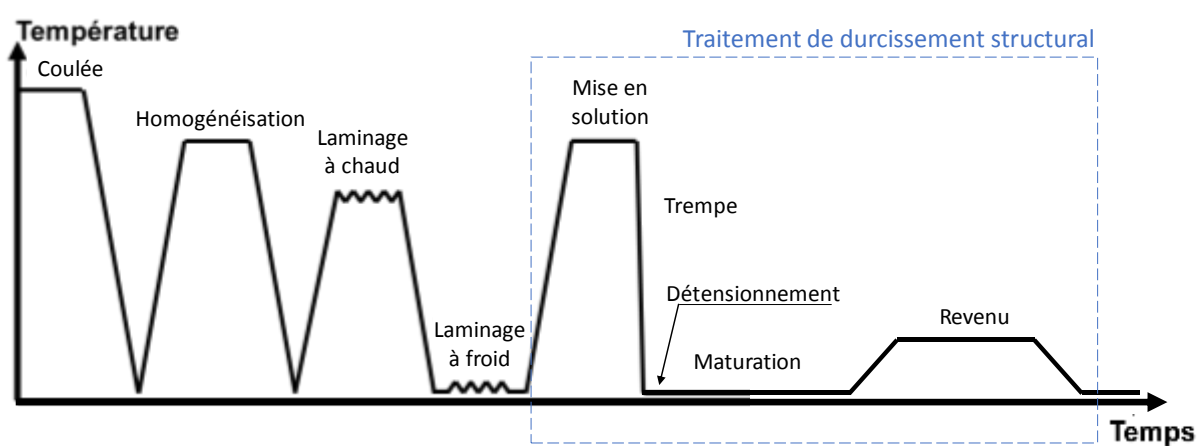


Figure 1-2 : Schéma des différentes étapes de mise en forme des alliages d'aluminium à durcissement structural.

Une nomenclature permet de classer les alliages en fonction des traitements effectués et de l'ordre dans lequel ils ont été réalisés. Dans certains cas, la désignation peut débiter par la lettre T ; elle est suivie d'un chiffre correspondant aux traitements effectués. Le *Tableau 1-3* regroupe les principaux traitements thermomécaniques utilisés pour le durcissement structural des alliages d'aluminium. Un état particulier est à relever : l'état métallurgique T8 qui correspond à l'état le plus dur et est appelé « revenu au pic ». Ces différentes désignations peuvent être suivies par d'autres chiffres dans le but de qualifier plus précisément l'histoire thermomécanique. Par exemple, pour l'état T3 une étape d'écrouissage est réalisée avant la maturation à température ambiante. Cette étape permet la relaxation des contraintes internes accumulées lors de l'étape de trempe à l'eau. Ce détenteur peut être effectué par traction (T351), par compression (T352) ou encore par un traitement thermique (T353).

Tableau 1-3 : Nomenclature et descriptif des principaux traitements thermomécaniques des alliages d'aluminium.

Désignation	Traitements thermomécaniques
T3	Mise en solution – Trempe – Écrouissage – Maturation
T4	Mise en solution – Trempe – Maturation
T6	Mise en solution – Trempe – Revenu
T7	Mise en solution – Trempe – Sur-revenu
T8	Mise en solution – Trempe – Écrouissage – Revenu
T9	Mise en solution – Trempe – Revenu - Écrouissage

## 1.2.2. PRÉCIPITATION LORS DES ÉTAPES DE MISE EN FORME

Dans cette partie, une étude de la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 est proposée en fonction des différentes étapes des traitements thermomécaniques présentés sur la *Figure 1-2*.

### 1.2.2.1. ÉTAPES DE MISE EN FORME PRIMAIRES

#### 1.2.2.1.1. LES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES GROSSIÈRES

Tout d'abord, tous les éléments d'alliage sont mélangés à l'aluminium à une température proche de 700 °C puis sont coulés sous forme de brames. Lors de cette coulée, et plus précisément lors de la solidification de l'alliage, des dendrites se forment. Comme le montre le diagramme de phase Al-Cu présenté en *Figure 1-3a*, lors de la solidification, la phase solide s'enrichit en cuivre comme le liquide. En utilisant le modèle de Scheil-Gulliver pour un alliage d'aluminium composé de 5 % massique de cuivre, la modélisation de la solidification, présentée en *Figure 1-3b*, montre que, lorsque la température diminue, la composition du liquide se rapproche de celle de l'eutectique (courbe verte) [9]. Ainsi, des zones liquides inter-dendritiques riches en éléments solutés apparaissent. Les impuretés comme le fer et le silicium, ou encore les éléments d'alliages majoritaires comme le cuivre et le magnésium sont donc en trop grande quantité dans ces zones pour être solubles dans la solution solide d'aluminium. Ces éléments vont alors ségréger amenant à la formation de particules intermétalliques grossières pouvant atteindre 30 µm. Ces précipités, insolubles et incohérents avec la matrice, sont fragmentés pendant les étapes de mise en forme et sont donc répartis en bandes selon la direction de laminage L.

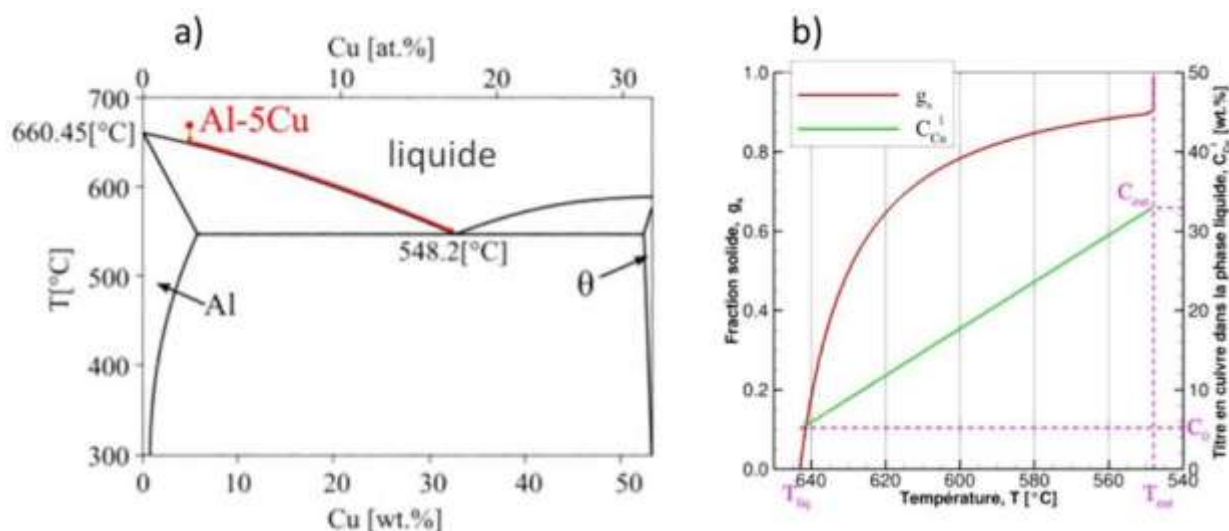


Figure 1-3 : a) Diagramme binaire Al-Cu, b) chemin de solidification d'après le modèle de Scheil-Gulliver pour le cas d'un alliage Al-5wt.%Cu [9].

De nombreux domaines de composition de ces précipités intermétalliques grossiers sont présentés dans la littérature [10-13]. En comparant les analyses chimiques réalisées sur environ 18 000 particules intermétalliques grossières, près de 82 000 domaines de composition différents ont été relevés [14]. Ces différentes compositions sont regroupées en sept classes de précipités par Hughes *et al.* et sont représentées sur la Figure 1-4 [15].

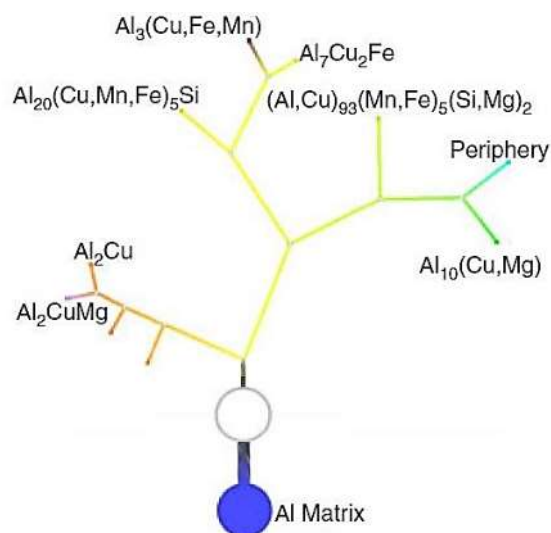


Figure 1-4 : Sept classes de précipités représentant les 82 000 domaines de composition différents dans l'alliage d'aluminium 2024 [15].

Gao *et al.* observent aussi ces variations de stœchiométrie. Pour ces auteurs, les modifications de composition reflètent les différentes compositions des alliages. En effet, la plage de composition de l'alliage d'aluminium 2024 est large et, en fonction de la concentration en cuivre et magnésium, certaines stœchiométries seront favorisées. Ils montrent aussi que ces

modifications peuvent provenir de la dissolution préférentielle de certains éléments d'alliage [16]. Enfin, de nombreux auteurs ont observé des hétérogénéités de composition au sein d'un même précipité [14, 17, 18].

#### I.2.2.1.2. LES DISPERSOÏDES

Du fait de la solidification sous forme de dendrites, comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, le matériau comporte des hétérogénéités de concentration, appelées ségrégations primaires ou mineures, au sein de la matrice. Les impuretés forment des eutectiques à bas point de fusion dans les espaces inter-dendritiques ; ainsi, au cours d'un chauffage proche de la température  $T_E$ , ces eutectiques peuvent se liquéfier préférentiellement et provoquer la décohésion des cristaux solides : c'est la brûlure de l'alliage [19]. C'est pourquoi un traitement d'homogénéisation est réalisé à une température comprise entre 475 °C et 495 °C durant 5 à 48 heures afin de limiter ces hétérogénéités de composition tout en évitant les risques de brûlure de l'alliage [20].

Pendant cette étape du traitement thermomécanique, les éléments ajoutés comme le manganèse ou encore le chrome précipitent sous forme de dispersoïdes dont la taille varie de 15 nm à 490 nm [18]. Ces particules permettent de contrôler la recristallisation en bloquant l'avancée des joints de grains, jouant ainsi le rôle d'anti-recristallisants ou de freins à la croissance des grains. Cela permet notamment d'obtenir une structure fibrée avec des grains allongés selon la direction de laminage L pour les tôles déformées à chaud. Ces précipités, qui se trouvent sous forme de bâtonnets (*Figure 1-5a*), sont identifiés comme étant la phase  $T\text{-Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$  [12, 18, 21, 22]. Comme présenté en *Figure 1-5b* sur le diagramme de phase Al-Mn, en dessous de 494 °C, le manganèse est très peu soluble dans la solution solide d'aluminium. Ainsi les dispersoïdes riches en manganèse ne pourront être remis en solution au cours des autres étapes de mise en forme.

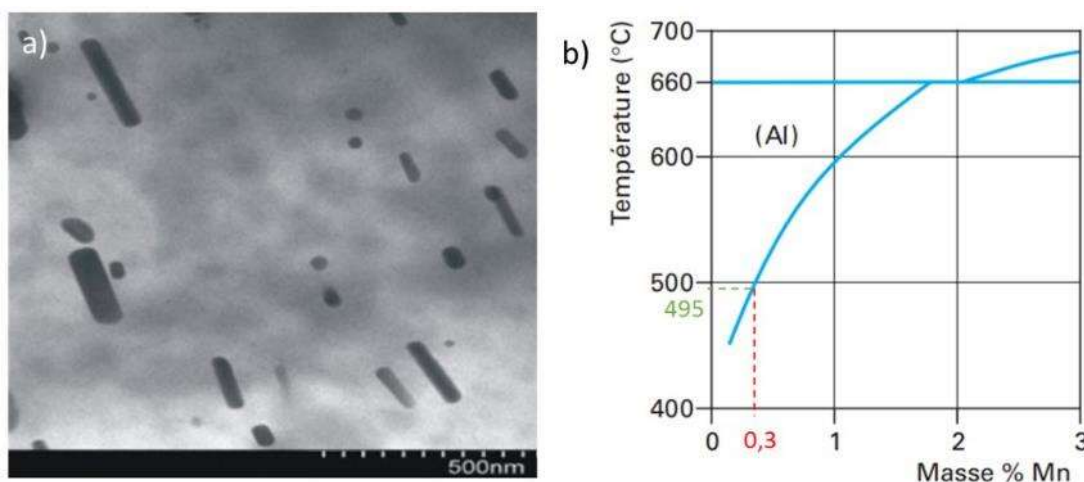


Figure 1-5 : a) Observation STEM de dispersoïdes dans l'alliage d'aluminium 2024 [18] et b) diagramme de phase binaire Al-Mn [23].

#### 1.2.2.2. TRAITEMENT DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

À la suite des étapes de laminage, à chaud seulement ou à chaud et à froid selon l'épaisseur finale souhaitée, débutent les étapes du traitement de durcissement structural. La première étape est la mise en solution de la tôle à 495 °C +/- 5 °C, étape dont la durée dépend de la composition et de l'épaisseur de la tôle. Comme pour l'étape d'homogénéisation, il est important de ne pas trop s'approcher de  $T_E$  afin d'éviter la brûlure de l'alliage. Comme présenté sur le diagramme de phase Al-Cu en Figure 1-6, à 495 °C, pour les alliages 2024 (proches de 4,5 % en masse de cuivre), les éléments d'alliages qui auraient précipité lors des étapes de mise en forme primaires sont remis en solution solide dans la matrice d'aluminium.

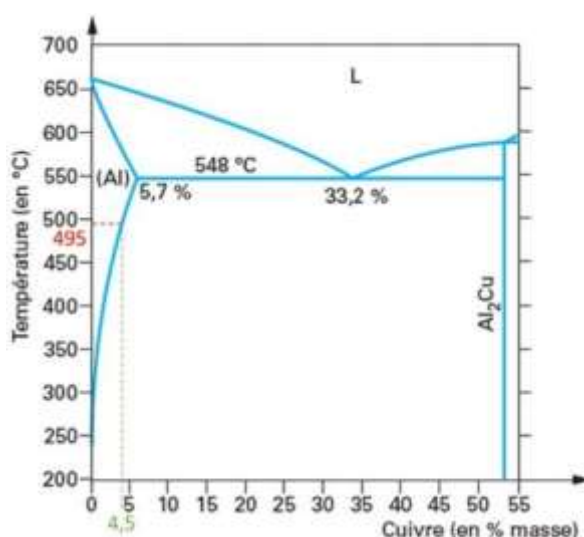


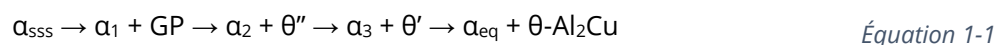
Figure 1-6 : Diagramme de phase binaire Al-Cu [6].

Après l'étape de mise en solution, l'alliage est trempé très rapidement à l'eau (environ 25 °C) afin de figer la microstructure. À température ambiante, les éléments d'alliage ne sont plus

solubles en aussi grande quantité dans la matrice d'aluminium. La solution solide d'aluminium est donc sursaturée en éléments d'alliage tels que le cuivre et le magnésium mais également en lacunes. Une étape de détensionnement des contraintes est ensuite réalisée. Cette déformation plastique permet une relaxation des contraintes résiduelles accumulées lors de la trempe. De plus, la déformation permet un meilleur durcissement ultérieur du matériau en augmentant le nombre de sites de germination de la phase durcissante, c'est-à-dire les dislocations [20]. La solution solide qui est métastable à température ambiante se décompose. Cette étape s'appelle la maturation. Une nouvelle phase très fine se forme composée d'amas d'atomes d'éléments d'alliage qui ont été mis en évidence en 1938 indépendamment par Guinier et Preston sur un cliché de diffraction, d'où le nom de zones de Guinier-Preston aussi appelées zones GP [24]. Pour les alliages d'aluminium 2024, le temps nécessaire à la stabilisation de la microstructure est de 4 jours [20].

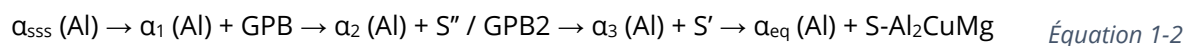
La précipitation de phases durcissantes peut aussi être forcée par des traitements thermiques dits de revenus. Ces traitements sont généralement effectués à une température comprise entre 160 °C et 190 °C pour des durées qui dépendent de la composition et des propriétés finales souhaitées. L'effet de ces traitements de revenus est la dissolution des zones GP au profit de la précipitation de phases se rapprochant de la phase d'équilibre thermodynamique.

Dans le cas des alliages d'aluminium avec le cuivre comme élément d'alliage majoritaire, la séquence de précipitation est représentée par l'Équation 1-1 et conduit finalement à la précipitation de la phase stable  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu [24]. Les précurseurs  $\theta''$  et  $\theta'$  sont des intermédiaires métastables nécessaires à la formation de la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu.



avec  $\alpha_{SS}$  la solution solide sursaturée d'origine et  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_{eq}$  les différentes compositions de la solution solide en équilibre respectivement avec les zones GP et les phases  $\theta''$ ,  $\theta'$  et  $\theta$ .

Du fait de la présence de magnésium en proportion non négligeable dans les alliages d'aluminium 2024, une autre séquence de précipitation proposée par Bagaryatsky est à prendre en compte (Équation 1-2). La séquence est légèrement modifiée avec la précipitation de zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky lors de la maturation. Ces zones, aussi appelées zones GPB, diffèrent des zones GP par la présence supplémentaire de magnésium. Le traitement de revenu permet à la phase d'équilibre S-Al<sub>2</sub>CuMg de précipiter [25].



avec  $S'' / GPB2$  et  $S'$  des phases intermédiaires métastables.  $\alpha_{ss}$  la solution solide sursaturée d'origine et  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_{eq}$  les compositions de la solution solide en équilibre respectivement avec GPB,  $S''$ ,  $S'$  et  $S$ .

Cependant, et même si on observe cette séquence mixte de précipitation, certaines phases peuvent être favorisées selon le rapport de concentration en élément d'alliage. Ainsi Mondolfo rapporte les phases favorisées en fonction du rapport Cu:Mg (*Tableau 1-4*) [26].

*Tableau 1-4 : Phases favorisées en fonction du rapport de concentration Cu:Mg.*

Rapport de concentration Cu:Mg	Phase(s) favorisée(s)
<b>Cu:Mg</b> > 8:1	$\theta-Al_2Cu$
8:1 > <b>Cu:Mg</b> > 4:1	$\theta-Al_2Cu$ & $S-Al_2CuMg$
4:1 > <b>Cu:Mg</b> > 1,5:1	$S-Al_2CuMg$
1,5 > <b>Cu:Mg</b>	$Al_6Mg_4Cu$

Pour les alliages d'aluminium de la série 2024, le rapport des concentrations Cu:Mg est compris entre 4:1 et 2:1 (cf. plages de composition en cuivre et magnésium données dans le *Tableau 1-2*). C'est donc la phase  $S-Al_2CuMg$  qui est favorisée.

On retrouve aussi dans la coupe isotherme présentée en *Figure 1-7* en fonction de la plage de composition des alliages d'aluminium 2024, la séquence de précipitation mixte permettant la formation de la phase  $\theta-Al_2Cu$  et de la phase  $S-Al_2CuMg$ . Cependant, on remarque que la gamme de composition de l'alliage 2024 est proche du domaine  $\alpha_{ss} + S$ . De plus, les teneurs en cuivre sont surestimées car une partie du cuivre est piégé dans les précipités intermétalliques grossiers se formant lors de la solidification. Ainsi, la précipitation de la phase  $S$  est privilégiée. De ce fait, Buchheit *et al.* n'observent pas de phase  $\theta-Al_2Cu$  dans l'alliage d'aluminium 2024 [10]. Pour la suite de l'étude, seule la seconde séquence de précipitation (*Équation 1-2*) sera donc étudiée.

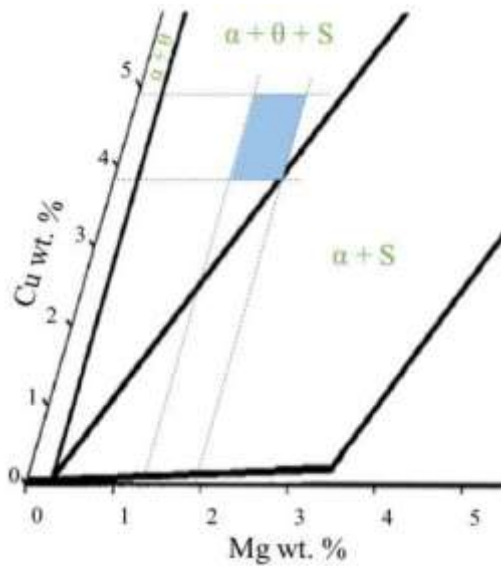
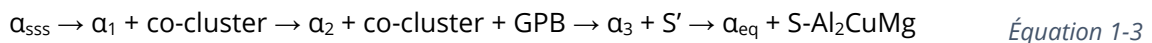


Figure 1-7 : Coupe isotherme à 200 °C d'un diagramme de phase ternaire Al-Cu-Mg [22, 27].

#### 1.2.2.2.1. LES ZONES DE GUINIER-PRESTON-BAGARYATSKY

Lors de la décomposition à température ambiante de la solution solide d'aluminium sursaturée en éléments d'alliage, des co-clusters de cuivre et de magnésium interagissent avec les dislocations [28-30]. En résulte un réarrangement à courte distance d'atomes de cuivre et de magnésium : les zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky [25]. Ces précipités se présentent sous forme de bâtonnets de 1 à 2 nm de diamètre qui précipitent sur les plans (100) du réseau cubique de la matrice d'aluminium. Les zones GPB sont totalement cohérentes avec le réseau cristallin de l'aluminium. Ensuite une phase de transition  $S''$ , aussi dénommée phase GPB2 serait susceptible d'apparaître. Son existence est controversée dans la littérature [31, 32]. Certains auteurs indiquent que cette phase est cohérente avec la matrice et reportent sa composition comme étant une phase  $Al_5Cu_3Mg_3$  proche de la composition des zones GPB [22, 30]. Les zones GPB constituent des zones préférentielles pour la précipitation des phases durcissantes. Une nouvelle séquence de précipitation (Équation 1-3) est proposée pour remplacer celle présentée en Équation 1-2 [33].



#### 1.2.2.2.2. PRÉCIPITATION INTERGRANULAIRE ET PRÉCIPITATION DURCISSANTE

Les précipités précédemment décrits peuvent se former selon deux mécanismes : soit par germination homogène sous forme d'aiguilles le long de la direction  $[100]_{Al}$  de la maille cubique de l'aluminium, soit par germination hétérogène, c'est-à-dire sur les dislocations et défauts du réseau [34]. Les joints de grains rassemblent une grande quantité de défauts. En effet, à la suite de la trempe, ces interfaces comportent un excès d'atomes de soluté, de lacunes et de dislocations. Ces



puits de défauts permettent d'abaisser l'énergie de germination des précipités et favorisent donc la précipitation intergranulaire [4]. De plus, la croissance étant facilitée au niveau des joints de grains, on observe donc un développement plus rapide de cette précipitation par rapport à la précipitation intragranulaire [4]. Il est à noter que seuls les précipités intragranulaires participent au durcissement de l'alliage. Par ailleurs, du fait de la formation et de la croissance des précipités intergranulaires, les atomes de solutés et les lacunes sont drainés vers les joints de grains en laissant une zone appauvrie autour de ces interfaces. Dans cette zone, la germination de précipités durcissants est donc impossible du fait de l'absence d'atomes de solutés en excès. De plus, l'absence de lacunes ne permet pas la diffusion de ces atomes depuis la matrice environnante [19]. On observe donc la présence d'une zone dépourvue de précipités au voisinage des joints de grains : la « Precipitate Free Zone » (PFZ), présentée en *Figure 1-8*.



*Figure 1-8 : Observation MET de la PFZ autour d'un joint de grains dans un alliage 2024 T3 [35].*

Lors du traitement thermique de revenu, on observe tout d'abord la précipitation de la phase S'. Cette phase est semi-cohérente avec la matrice et est le précurseur de la phase d'équilibre S-Al<sub>2</sub>CuMg. En effet, les deux phases possèdent la même composition, Al<sub>2</sub>CuMg, et sont orthorhombiques de groupe d'espace Cmcm avec des paramètres de maille très proches [22, 33, 36]. Les paramètres de maille des deux phases sont regroupés dans le *Tableau 1-5* [25, 26, 36].

*Tableau 1-5 : Paramètres de maille des phases S' et S.*

Paramètres de maille	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
S'-Al <sub>2</sub> CuMg	0,400 nm	0,923 nm	0,714 nm
S-Al <sub>2</sub> CuMg	0,404 nm	0,925 nm	0,718 nm

La phase S précipite à l'intérieur des grains sous forme d'aiguilles le long de la direction  $[100]_{Al}$  de la maille cubique de l'aluminium comme le montre la *Figure 1-9a*. Le critère qui permet de différencier la phase d'équilibre S par rapport à la phase S' est son incohérence avec le réseau de l'aluminium comme présenté sur la *Figure 1-9b*. Cependant plusieurs auteurs expliquent que les différences entre la phase S' et la phase S sont insuffisantes pour justifier l'utilisation de désignations différentes [22, 31]. Gupta *et al.* ont montré que la phase S' est simplement une version contrainte de la phase S (comme indiqué dans le *Tableau 1-5* avec des paramètres de maille légèrement inférieurs). Ainsi par relaxation des contraintes, la phase S' devient la phase d'équilibre S [37]. De ce fait, la séquence de précipitation retenue dans les alliages d'aluminium 2024 est finalement donnée par l'*Équation 1-4* (et remplace donc celle donnée en *Équation 1-3*) [29].

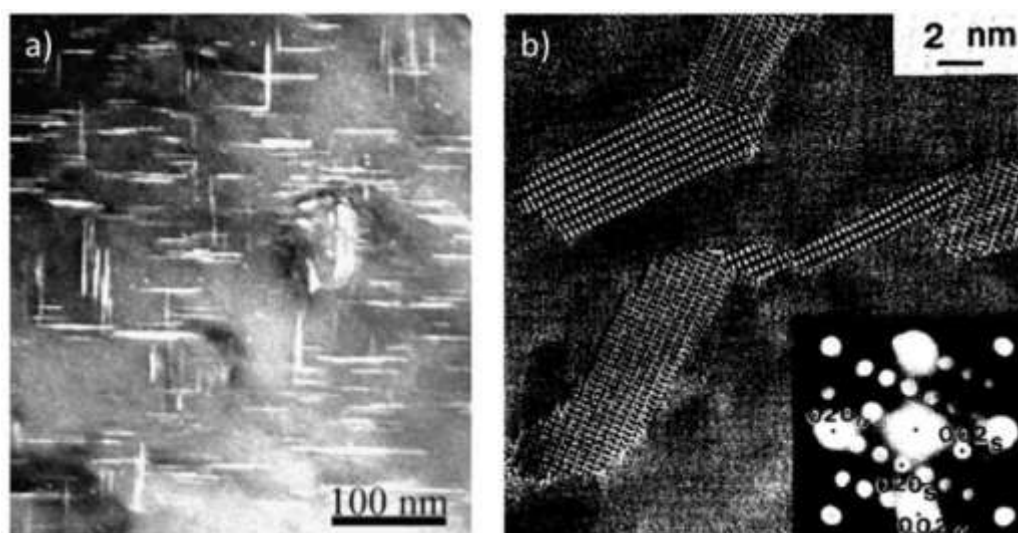
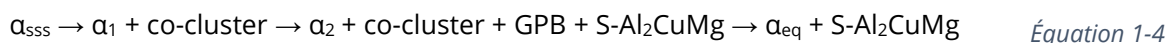


Figure 1-9 : a) Images MET [32] et b) MET haute résolution [31] de précipités de phase S.

Bastow *et al.* ont étudié cette séquence de précipitation amenant à la formation de la phase S dans un alliage industriel 2124 par analyses RMN. Pour cela, les auteurs ont réalisé un traitement de revenu à partir de l'alliage mis en solution et trempé. Après la trempe, l'alliage a subi une maturation pendant 9 jours avant que le traitement de revenu à 180 °C ne soit réalisé (*Figure 1-10*). L'alliage remis en solution est essentiellement constitué par la solution solide d'aluminium sursaturée. Lors de la maturation à température ambiante une nouvelle phase se forme : les zones GPB. S'en suit l'étape de revenu où les échantillons ont été analysés après différentes durées de maintien à 180 °C. On remarque, pour les premiers temps de revenu, la dissolution d'une partie des zones GPB, mise en évidence par l'apparition du pic caractéristique de la solution solide sursaturée. Enfin, après 11 heures de revenu, on note la formation de la phase S. Les auteurs

retrouvent cette même séquence de précipitation lors d'un revenu à 150 °C mais avec des cinétiques plus faibles. En effet, à cette température, le pic caractéristique de la phase S apparaît entre 83 et 371 heures de revenu [38].

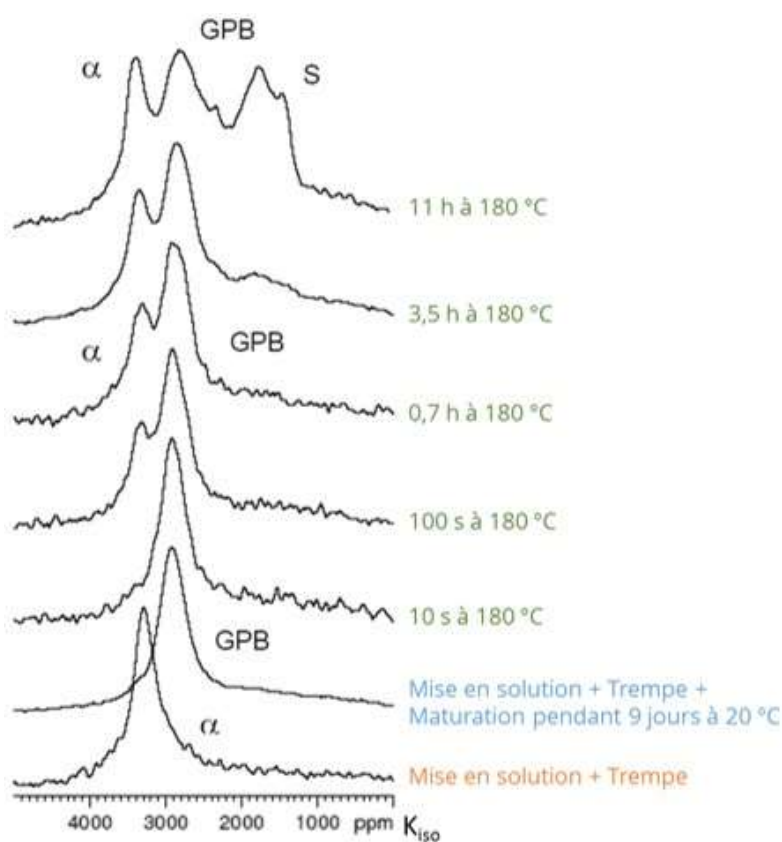


Figure 1-10 : Analyse de la précipitation dans un alliage AA2124 par RMN.

Enfin, on note l'étude de Jena *et al.* qui porte sur la caractérisation de la précipitation par DSC d'un alliage Al-Cu-Mg avec un rapport Cu:Mg proche de 2:1 favorisant la séquence de précipitation de la phase S. Le premier pic exothermique A, présenté en *Figure 1-11*, est attribué à la formation des zones GPB. En effet, ce pic disparaît lorsque l'échantillon est analysé après avoir été stocké à température ambiante car les zones GPB se sont formées lors de cette étape de maturation. Ensuite, les pics endothermiques B et C sont caractéristiques de la dissolution des zones GPB. Vient ensuite les pics exothermiques D et endothermiques E qui sont attribués respectivement par les auteurs à la formation et à la dissolution de la phase d'équilibre avec ou sans contrainte (S'/S) [39].

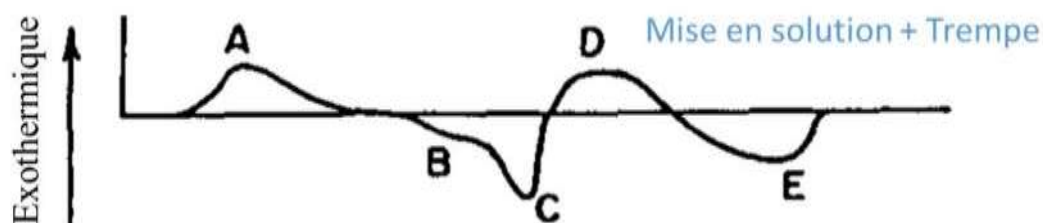


Figure 1-11 : Thermogramme DSC d'un alliage Al-Cu-Mg à une vitesse de chauffe de 10 °C/min [39].

### 1.3. INFLUENCE DE LA PRÉCIPITATION SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Dans la majorité des cas, les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium sont considérées comme isotropes. On remarque toutefois une meilleure tenue mécanique dans le sens de laminage L pour les produits épais mis en forme à chaud [40]. On retrouve sur la *Figure 1-12* le domaine de résistance mécanique pour les différentes familles d'alliages d'aluminium. On remarque que les deux familles possédant les meilleures propriétés mécaniques sont les séries 2xxx et 7xxx. C'est pour cette raison que ces alliages se retrouvent souvent utilisés au niveau des structures aéronautiques.

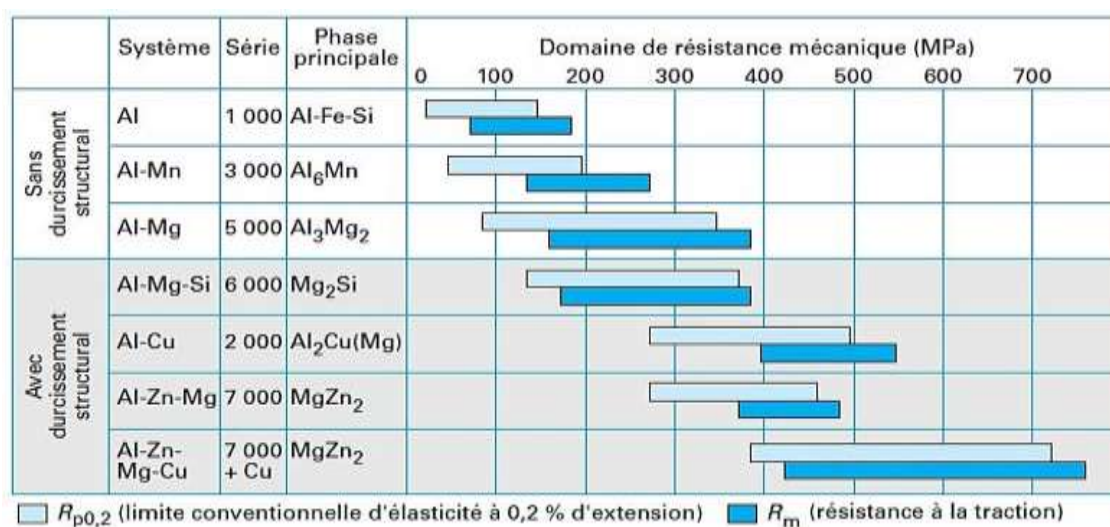


Figure 1-12 : Propriétés mécaniques des différentes familles d'alliages d'aluminium [41].

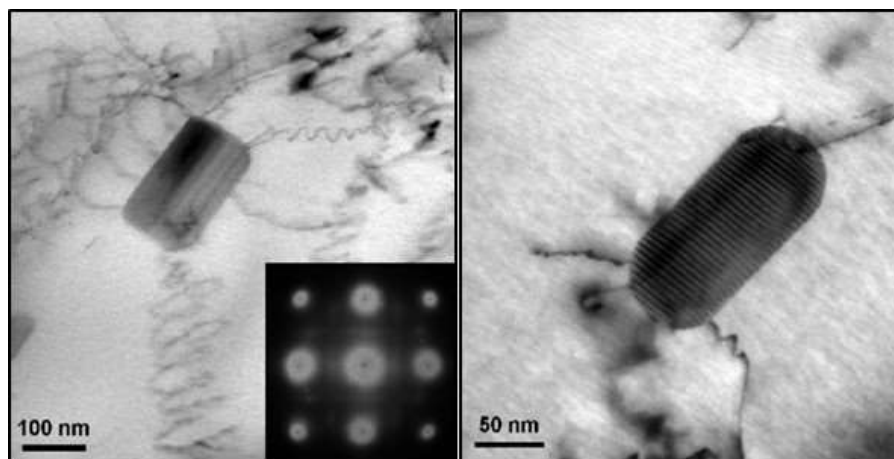
Comme vu dans le paragraphe précédent, la microstructure des alliages d'aluminium 2024 est complexe et chaque type de précipité aura un impact sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

#### 1.3.1. IMPACT DE LA PRÉCIPITATION GROSSIÈRE ET DES DISPERSOÏDES

Les particules intermétalliques grossières ont un effet néfaste en termes de ténacité. En effet, lors des étapes de mise en forme, comme le laminage, ces particules sont cassées et alignées

le long de la direction de laminage L permettant aux fissures de progresser plus facilement en créant des chemins de propagation préférentiels [42].

Les dispersoïdes ont aussi un effet sur la ténacité. Ainsi une amélioration de la ténacité est possible en augmentant leur taille et en réduisant leur nombre [42]. De plus, ces particules participent aussi au durcissement de l'alliage. En effet, les plus gros dispersoïdes constituent des sites de piégeage et d'émission de dislocations comme le montrent les micrographies MET présentées en *Figure 1-13* [28].



*Figure 1-13 : Micrographies MET de l'interaction dispersoïdes-dislocations dans un alliage 2024 T3 [28].*

L'aluminium est un métal ductile du fait de sa structure cubique face centrée (CFC) qui possède 12 systèmes de glissement. Lors d'une sollicitation mécanique en traction, la rupture des alliages d'aluminium est donc généralement de type transgranulaire ductile. Cependant, les précipités intermétalliques grossiers et les dispersoïdes présents sont des phases plus dures que la matrice d'aluminium. Lors de la sollicitation, sous l'effet des contraintes de traction, des microcavités germent par rupture de l'interface entre les précipités et la matrice (*Figure 1-14a-1*). Ces cavités grossissent par un écoulement plastique de la matrice d'aluminium autour des précipités (*Figure 1-14a-2*). Enfin, la coalescence de ces cavités mène à la formation d'une fissure macroscopique et en résulte une rupture du matériau (*Figure 1-14a-3*) [43-45]. Les *Figure 1-14b* et *Figure 1-14c* mettent en évidence, lors de l'observation des faciès de rupture, respectivement la présence de particules intermétalliques grossières et de dispersoïdes en fond des cupules (désignés par des flèches blanches).

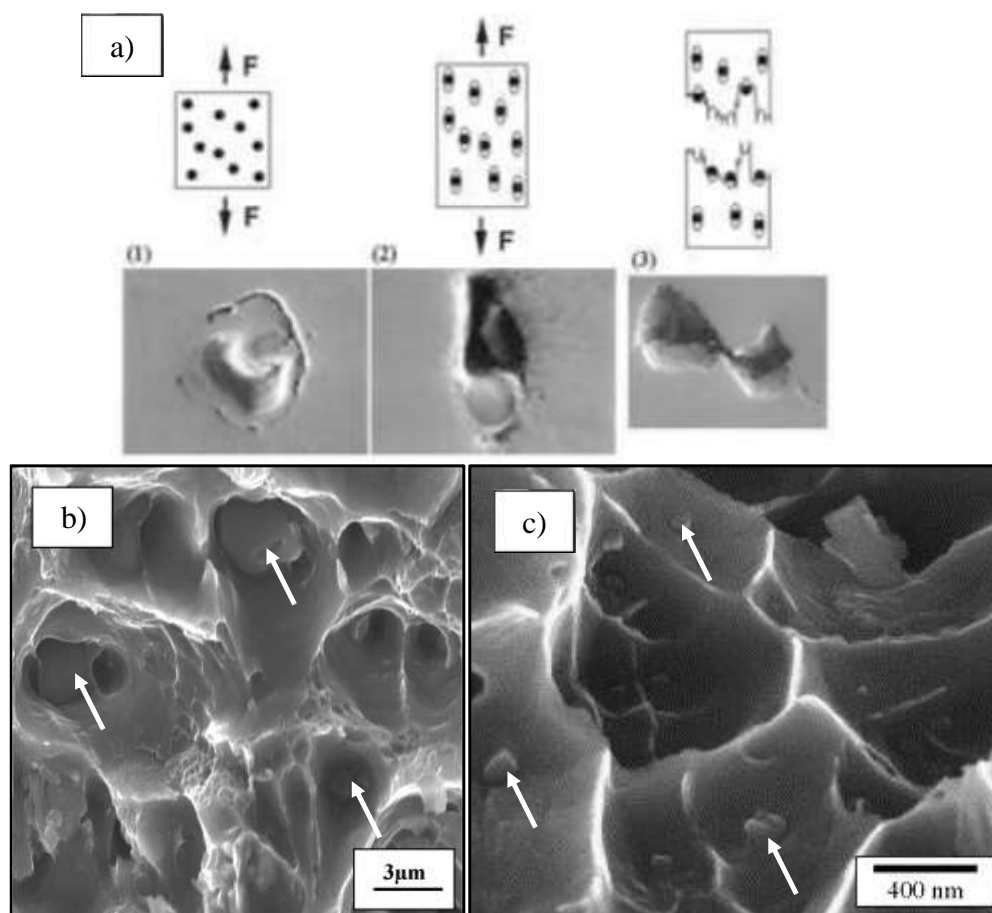


Figure 1-14 : a) Représentation des trois phases de la rupture ductile [45]. Faciès de rupture transgranulaire ductile d'un alliage 2024 : b) cupules se formant autour de précipités intermétalliques grossiers [46] et c) cupules se formant autour de dispersoïdes [47].

### 1.3.2. INFLUENCE DE LA PRÉCIPITATION DURCISSANTE

Même si l'aluminium est ductile, ses propriétés mécaniques peuvent être améliorées par la précipitation de nouvelles phases à une échelle plus fine. Ces précipités vont interagir avec les dislocations, rendant leur mouvement plus difficile : on parle alors de durcissement structural. On retrouve dans le *Tableau 1-6* les principales caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024 pour différents états métallurgiques [48].

Tableau 1-6 : Propriétés mécaniques des alliages d'aluminium 2024 en fonction de l'état métallurgique [48].

État métallurgique	Épaisseur	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A\%$ (%)
2024 T4	3 mm	275	425	14
2024 T3	3 mm	290	435	14
2024 T351	60 mm	290	420	8
2024 T8 (revenu au pic)	3 mm	400	460	6



La courbe orange de la *Figure 1-15* représente l'évolution de la dureté en fonction du temps de maturation à température ambiante. On note une augmentation de cette dureté dès 10 minutes de maturation. Le maximum de dureté est quant à lui atteint pour une durée proche de 100 heures ce qui correspond au minimum de 4 jours indiqués pour le traitement de maturation de l'aluminium 2024 [3]. Comme vu précédemment, durant l'étape de maturation, les co-clusters de cuivre et magnésium ainsi que les zones GPB se forment par décomposition de la solution solide sursaturée. Ces précipités sont cohérents avec la matrice mais ne possèdent pas les mêmes paramètres de maille. Ainsi, comme on peut le voir sur la *Figure 1-16*, les précipités cohérents induisent d'importantes déformations de la solution solide avoisinante. Les dislocations traversent ces zones fortement perturbées avec beaucoup de difficultés, ce qui explique le durcissement observé lors de la maturation à température ambiante [20].

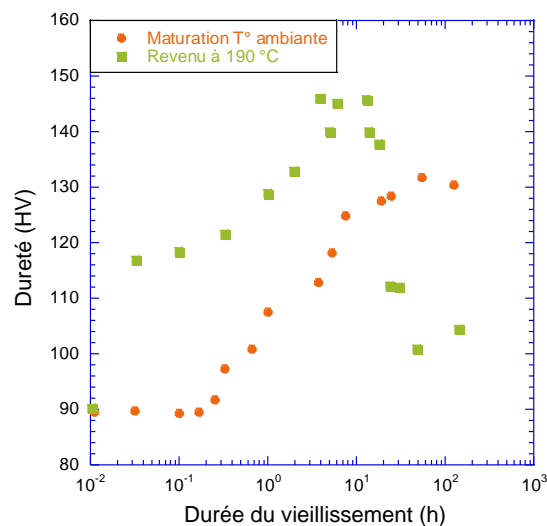


Figure 1-15 : Évolution de la dureté d'un alliage 2024 en fonction du type de vieillissement [49].

L'évolution de la dureté de l'alliage d'aluminium 2024 lors d'un traitement de revenu à 190 °C est représentée par la courbe verte de la *Figure 1-15*. On note une première augmentation de la dureté dès les premières minutes du traitement de revenu. Comme pour la maturation, l'amélioration des propriétés mécaniques à ce stade est due à formation des co-clusters et des zones GPB cohérents avec la matrice d'aluminium. On observe ensuite une deuxième augmentation de la dureté pour atteindre un maximum après environ 10 heures de traitement thermique. Ce durcissement rend compte de la précipitation des phases S' et S qui sont respectivement semi-cohérente et cohérente avec la solution solide d'aluminium comme présenté en *Figure 1-16*. Même si les précipités S' sont moins cohérents que les co-clusters ou que les zones GPB, la déformation du réseau de la matrice est toujours présente et gêne donc le mouvement des dislocations. De plus, le réseau cristallin des précipités n'est plus le même que celui de la

solution solide ; ainsi, de nouvelles interfaces apparaissent et s'opposent à l'avancée des dislocations. C'est l'addition de ces deux effets qui permet la forte augmentation de la dureté pour 10 heures de traitement de revenu à 190 °C, ce qui correspond à l'état métallurgique de revenu au pic de dureté (T8) [50, 51]. A ce maximum de dureté, la fraction volumique des précipités est comprise entre 5 et 7 % [34]. De plus, ce sont les précipités qui présentent des facettes parallèles aux plans  $[100]_{Al}$  qui apportent le plus de dureté à l'alliage [52].

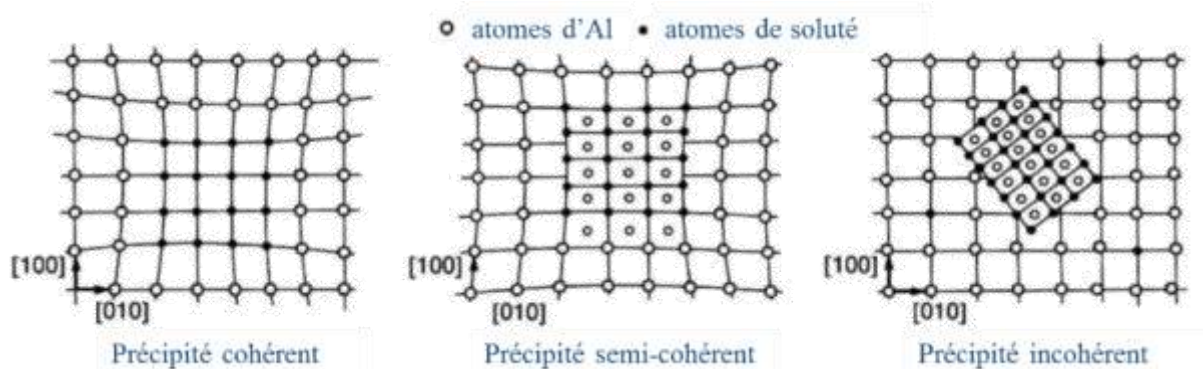


Figure 1-16 : Schémas de cohérence entre précipités et matrice [34].

Lorsque le traitement de revenu est prolongé, on observe une diminution de la dureté. Ce phénomène s'explique par la croissance des précipités de phase S. Cela correspond à un changement dans le mécanisme de franchissement des précipités par les dislocations. En effet comme le présente la *Figure 1-17*, deux mécanismes de franchissement sont possibles. Lorsque les précipités sont fins et cohérents avec la matrice, les dislocations les franchissent par cisaillement. L'énergie nécessaire à ce cisaillement évolue avec l'augmentation du rayon moyen  $R$  et avec l'augmentation de la fraction volumique des précipités  $f$  en suivant une loi en  $\sqrt{f} \cdot R$ . À partir d'un rayon critique, les précipités sont trop volumineux pour être cisailés par les dislocations. Ainsi les précipités sont contournés (mécanisme d'Orowan) et on remarque un adoucissement de l'alliage. En effet l'énergie nécessaire au contournement des précipités suit une loi en  $\sqrt{f} \cdot R^{-1}$ . Le pic de durcissement est atteint pour une taille particulière des précipités. Pour ce rayon particulier, l'énergie pour cisailier ou pour contourner les précipités est équivalente et maximale.



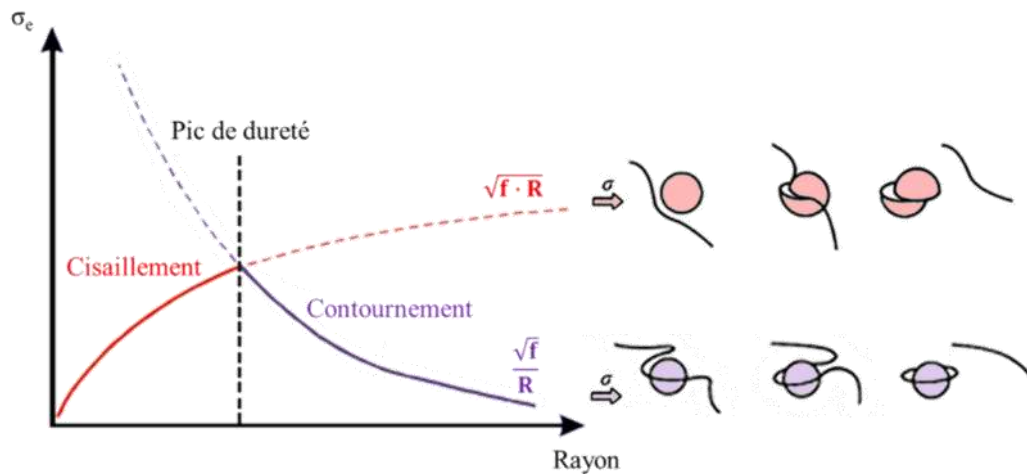


Figure 1-17 : Mécanismes de franchissement des précipités par cisaillement ou par contournement d'Orowan en fonction du rayon moyen  $R$  et de la fraction volumique  $f$  des précipités [19, 34, 53, 54].

## II. COMPORTEMENT EN CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024

### II.1. CORROSION DE L'ALUMINIUM

L'aluminium est obtenu à partir de la bauxite, qui contient 40 à 60 % d'alumine [2]. Le procédé d'obtention est une électrolyse et demande une énergie considérable : entre 13000 et 14000 kWh par tonne d'aluminium métallique produite [3]. On comprend que la forme métallique n'est donc pas la forme stable d'un point de vue thermodynamique. C'est pour cette raison que l'aluminium est l'un des métaux les plus faciles à oxyder avec un potentiel standard très électronégatif (-1,66 V par rapport à l'électrode de référence normale à hydrogène ENH, qui prend pour origine le potentiel d'oxydo-réduction de l'hydrogène).

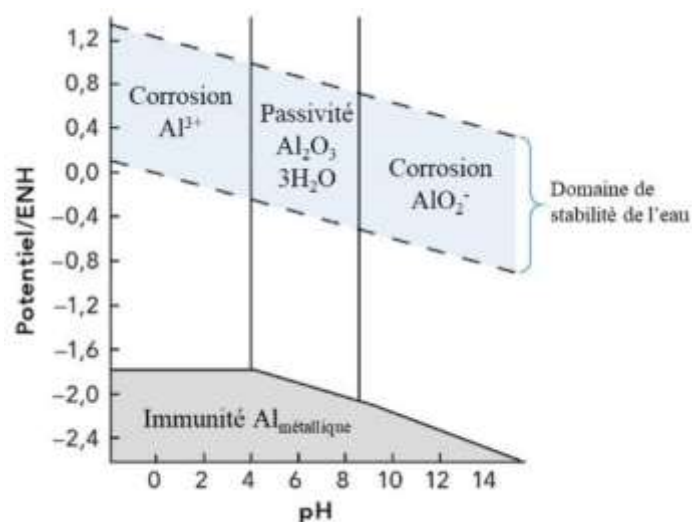


Figure 1-18 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à 25 °C [55, 56].

De plus, comme on peut le voir sur le diagramme de Pourbaix présenté en *Figure 1-18*, l'aluminium possède un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'il peut s'oxyder en milieu acide comme en milieu alcalin. Ainsi, pour un  $\text{pH} < 4$ , l'aluminium s'oxyde en ion aluminium  $\text{Al}^{3+}$  (*Équation 1-5*, *Équation 1-6* et *Équation 1-7*) alors que, pour un  $\text{pH} > 9$ , l'aluminium s'oxyde en ion aluminate  $\text{AlO}_2^-$  (*Équation 1-8*, *Équation 1-9* et *Équation 1-10*).

<i>milieu acide</i>		<i>milieu basique</i>	
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	<i>Équation 1-5</i>	$\text{Al} + 4\text{HO}^- \rightarrow \text{AlO}_2^- + 3\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Équation 1-8</i>
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	<i>Équation 1-6</i>	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \text{HO}^-$	<i>Équation 1-9</i>
$\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \frac{3}{2} \text{H}_2$	<i>Équation 1-7</i>	$\text{Al} + \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}_2^- + \frac{3}{2} \text{H}_2$	<i>Équation 1-10</i>

Pour des pH compris entre 4 et 9, l'aluminium en contact avec de l'oxygène, présent dans l'air ou étant dissout dans le milieu aqueux, se recouvre d'un film d'oxyde bicouche. Tout d'abord, on observe la formation d'une couche d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe et compacte d'une épaisseur de 5 à 10 nm [3]. La formation de cette couche se traduit par l'*Équation 1-11*.



Le ratio de volume molaire entre le métal et l'oxyde définit le pouvoir protecteur de ce dernier comme présenté dans le *Tableau 1-7* [57, 58]. Avec un ratio de 1,28, l'alumine est donc une couche d'oxyde protectrice appelée couche barrière.

*Tableau 1-7 : Propriété protectrice des couches d'oxydes [57, 58].*

Ratio $R$	Valeur	Propriété de l'oxyde	Cas de l'alumine $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\mathbf{x} \text{ M} + \mathbf{y} \text{ O}_2 \rightarrow \mathbf{z} \text{ M}_x\text{O}_{2y}$  $R = \frac{\text{Volume de } \mathbf{z} \text{ mol d'oxyde}}{\text{Volume de } \mathbf{x} \text{ mol de métal}}$	$R < 1$	trop fin, fissuré <b>non protecteur</b>	$R_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{25,7}{2 \cdot 10,0} = 1,28$
	$1 < R < 2$	couche barrière <b>protecteur</b>	
	$2 < R$	trop épais, fissuré <b>non protecteur</b>	

La seconde couche, qui est en contact avec le milieu extérieur, est composée d'un mélange d'oxyde hydraté (la boehmite  $\gamma\text{-AlOOH}$ ) et d'hydroxyde (la bayérite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) [59]. Cette couche est poreuse et apporte moins de protection que la première. Le système bicouche est représenté en *Figure 1-19*. Grâce à ce système passif, l'aluminium pur est protégé de la corrosion généralisée avec des vitesses de corrosion très faibles [59].

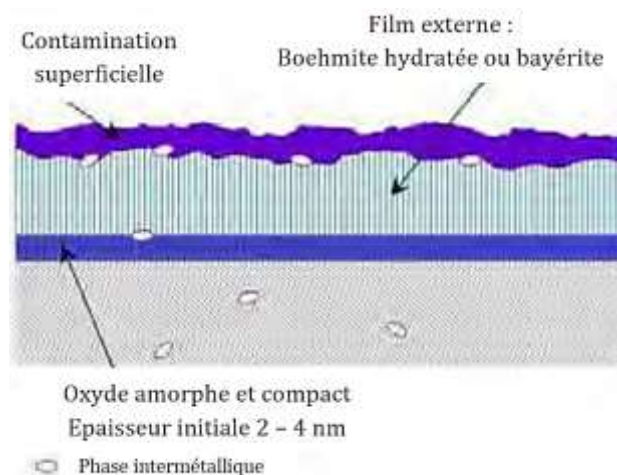


Figure 1-19 : Système d'oxyde bicouche sur de l'aluminium métallique [60].

## II.2. SENSIBILITÉ À LA CORROSION LOCALISÉE DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024

L'aluminium pur possède donc de bonnes propriétés anti-corrosion. Cependant, afin d'améliorer la tenue mécanique de ce métal, des éléments d'alliage sont ajoutés. Comme présenté précédemment, la présence d'éléments d'addition en quantité non négligeable et d'impuretés entraîne la précipitation de nouvelles phases intermétalliques. À cause de la présence de ces phases, des hétérogénéités apparaissent dans la couche d'oxyde, qui perd localement son caractère protecteur. Ces défauts ponctuels au niveau du film passif, représentés sur la Figure 1-20, rendent les alliages d'aluminium sensibles à la corrosion localisée.

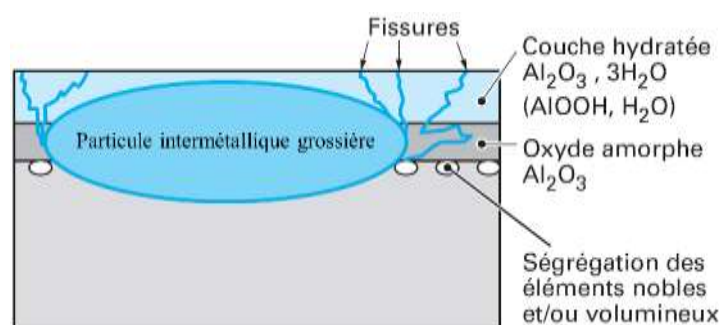
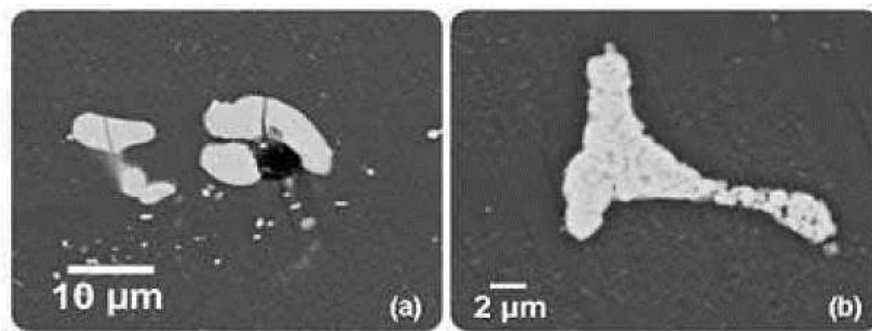


Figure 1-20 : Défauts du film passif autour des particules intermétalliques grossières [41].

### II.2.1. EFFET DES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES GROSSIÈRES

Comme indiqué précédemment, les particules intermétalliques présentes dans les alliages d'aluminium 2024 correspondent à 82 000 domaines de composition différents. Ces phases ont été regroupées en sept classes de précipités. Du point de vue de la corrosion, deux familles de précipités sont retenues : les particules de phases S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$  de forme circulaire et les particules

de type Al-Cu-Mn-Fe plus grandes et de forme irrégulière comme le montrent respectivement les *Figure 1-21a* et *Figure 1-21b*.



*Figure 1-21 : a) Particules de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg et b) particule de type Al-Cu-Mn-Fe dans l'alliage 2024 [61].*

Les précipités de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg ont un comportement anodique vis-à-vis de la matrice d'aluminium de par la présence de magnésium (qui possède un potentiel plus faible que celui de l'aluminium) [13, 62]. Du fait du potentiel plus bas que celui de la matrice, la première forme de corrosion est la corrosion par perte d'un élément d'alliage : le magnésium (et l'aluminium en moins grande quantité). Après immersion dans un environnement corrosif, on observe sur la *Figure 1-22a*, des particules avec une structure poreuse, preuve de la perte d'un élément d'alliage [63, 64]. Une fois la particule appauvrie en magnésium, la teneur relative en cuivre augmente. La particule devient cette fois cathodique par rapport à la matrice environnante. Il en résulte alors une dissolution de la matrice autour des précipités (*Figure 1-22b*).

La deuxième famille regroupe les précipités de type Al-Cu-Mn-Fe qui sont des particules riches en éléments plus nobles que la matrice d'aluminium, et qui jouent donc le rôle de cathode par rapport à la matrice. Ainsi, on observe directement la dissolution de la matrice adjacente sans corrosion du précipité (*Figure 1-22c*) [11, 13].

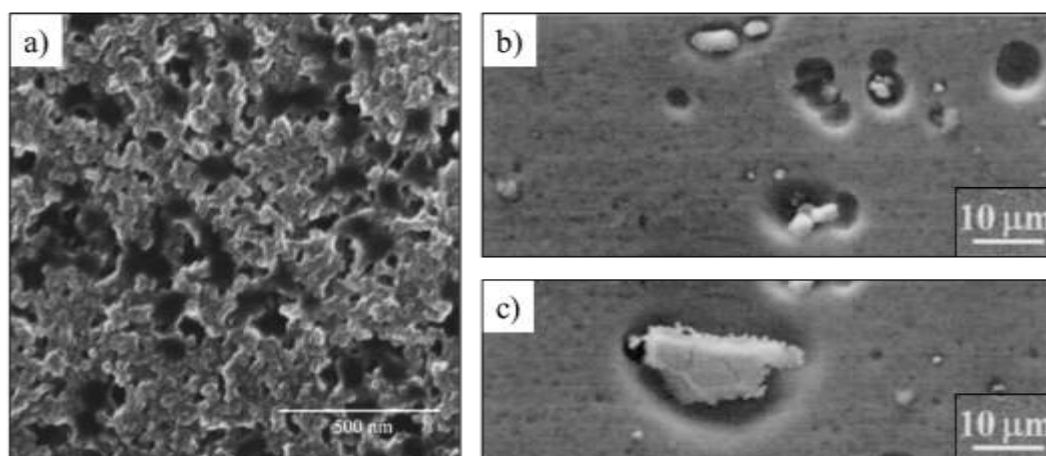


Figure 1-22 : Corrosion liée à la présence de particules intermétalliques grossières dans un alliage d'aluminium 2024 T3. a) Structure poreuse d'une particule de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg après perte d'un élément d'alliage (20 h dans NaOH 10<sup>-1</sup> M + AlO<sub>2</sub><sup>-</sup> 10<sup>-3</sup> M) [64] ; et dissolution de la matrice autour b) de particules de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg (après dissolution du magnésium) et c) autour de particules de type Al-Cu-Mn-Fe (NaCl 0,5 M) [65].

Ces particules sont responsables de la sensibilité à la corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. On retrouve en *Figure 1-23* la courbe de polarisation potentiocinétique dans NaCl 1 M pour l'état métallurgique T351. On note deux potentiels de rupture noté Eb<sub>1</sub> et Eb<sub>2</sub> pour des potentiels respectifs de -720 mV/ECS et -620 mV/ECS [66]. Afin de déterminer les différents phénomènes de corrosion ayant lieu à ces potentiels, Augustin a réalisé des essais interrompus à différentes valeurs de potentiel. Ainsi à E<sub>corr</sub> (Eb<sub>1</sub>) elle observe de la dissolution de la matrice autour des particules intermétalliques et des piqûres de corrosion. Au niveau du deuxième potentiel de rupture (Eb<sub>2</sub>) vient s'ajouter de la corrosion intergranulaire. Cependant, selon la surface exposée, la présence ou non d'agitation et la concentration en oxygène dissout dans le milieu (qui dépend de la concentration en ions chlorures), ces deux pics ne sont pas toujours distincts et on peut observer les deux phénomènes (piqûres et corrosion intergranulaire) au potentiel de corrosion E<sub>corr</sub> [61].

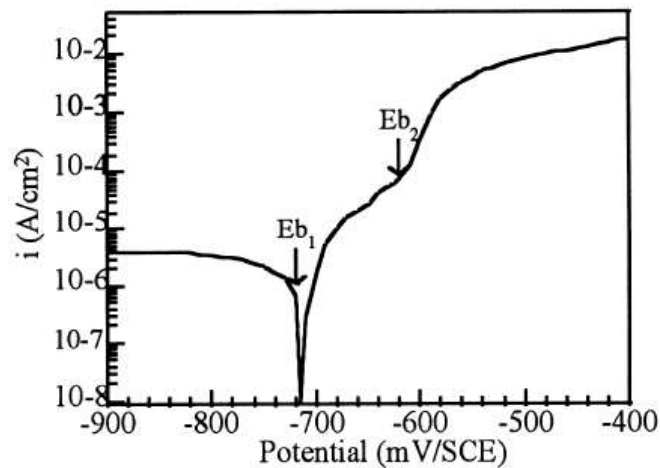


Figure 1-23 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'alliage 2024 T351 dans NaCl 1 M [66].

Ainsi, les deux formes de corrosion localisée rencontrées sur les alliages d'aluminium 2024, immergés dans un milieu contenant des ions chlorures, sont la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire [35, 61, 67].

## II.2.2. LA CORROSION PAR PIQÛRES

Comme tous les métaux sur lesquels se forme un film d'oxyde natif, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûre [19]. En effet, cette forme de corrosion survient suite à une rupture du film passif sur une zone très localisée. La piqûre de corrosion se propage à l'intérieur du matériau et abaisse alors la tenue mécanique des pièces de structure. La corrosion par piqûres suit deux étapes : l'amorçage suivi par la propagation [68].

### II.2.2.1. AMORÇAGE DES PIQÛRES DE CORROSION

Afin que la piqûre s'amorce, le film d'oxyde ne doit plus jouer son rôle de couche barrière. Pour cela, trois mécanismes sont le plus souvent discutés dans la littérature [69-71] :

- Le mécanisme de pénétration : la différence de potentiel entre le métal, l'oxyde et le milieu aqueux induit un champ électrique élevé. Les lignes de champs permettent ainsi :
  - un transfert anionique, c'est-à-dire la diffusion des ions  $O_2^-$  et  $Cl^-$  de petite taille à travers la couche d'oxyde depuis le milieu extérieur jusqu'à la surface métallique [72]. Cette diffusion est suivie d'une dissolution locale de l'aluminium et donc une accumulation d'espèces à l'interface métal-oxyde. La présence de ces ions contamine le film et augmente la conductivité ionique de ce dernier : cela permet l'auto-catalyse

de ce mécanisme. La pénétration des ions agressifs se fait de façon préférentielle au niveau des imperfections du film [73].

- un second mécanisme, qui est aussi largement décrit dans la littérature, le « Point Defect Model ». Dans ce cas, ce sont les ions métalliques qui diffusent à travers la couche d'oxyde en laissant derrière eux des lacunes. L'accumulation de ces défauts ponctuels à l'interface métal-oxyde contraint le film passif qui finit par se rompre [74, 75].
- Le mécanisme de rupture de la passivité : ce mécanisme s'appuie sur la présence de défauts dus à la microstructure très hétérogène de l'alliage d'aluminium. Ainsi, l'électrolyte entre en contact avec le métal via ces défauts et des phénomènes de corrosion apparaissent. La réaction de réduction du proton  $H^+$  en hydrogène cause la formation de cloques qui fragilisent le film et permettent sa rupture [76, 77]. Les chlorures permettent seulement d'éviter la repassivation des piqûres.
- Le mécanisme d'adsorption : ce mécanisme se décompose en deux étapes. Tout d'abord les ions agressifs  $Cl^-$  s'adsorbent à la surface de l'oxyde du fait de la présence d'un champ électrique. Ces ions vont remplacer les molécules d'hydroxyde et vont former un sel avec les ions métalliques. Ce sel étant plus soluble que l'oxyde présent initialement, la nouvelle couche ainsi formée va s'amincir jusqu'à disparaître complètement et laisser le métal nu [78, 79].

À la suite de l'amorçage, certaines piqûres peuvent se développer alors que d'autres se repassivent : ce sont les piqûres dites « métastables ». À partir d'une certaine valeur de potentiel, le potentiel de piqûre (noté  $E_p$  en *Figure 1-24*) qui dépend de la concentration en espèces agressives  $Cl^-$ , les piqûres se forment. Plusieurs explications sont données dans la littérature pour définir ce potentiel :

- potentiel à partir duquel les piqûres stables commencent à se propager [80],
- potentiel à partir duquel la solution devient trop agressive en fond de piqûre pour que celle-ci puisse se repassiver [81],
- potentiel à partir duquel les piqûres métastables deviennent stables et se propagent [71].

Une fois que la propagation a commencé, les piqûres peuvent continuer de se développer même pour des potentiels inférieurs à  $E_p$ . Cependant, à partir d'un potentiel de repassivation (noté  $E_r$  en *Figure 1-24*), la piqûre se repassive et cesse de se propager. Il faut tout de même



considérer l'avancée de la piqûre ; en effet, plus la piqûre sera profonde et plus le potentiel de repassivation sera bas [82, 83].

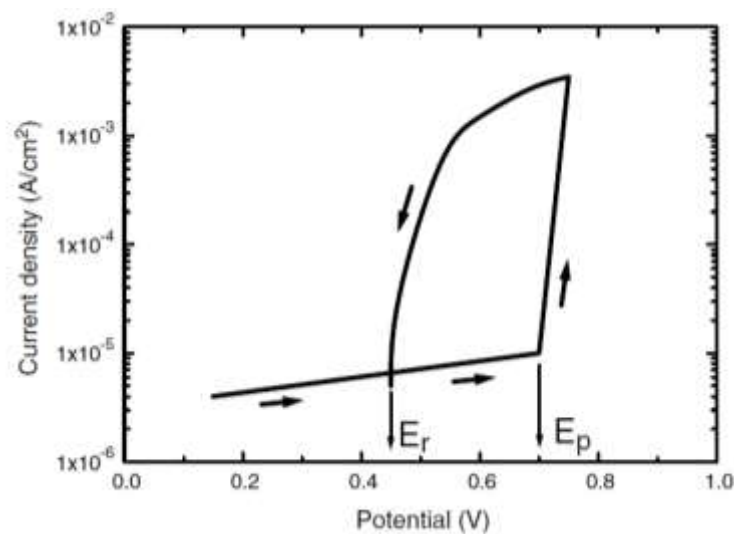


Figure 1-24 : Exemple d'une courbe de polarisation avec un potentiel de piqûre et un potentiel de repassivation [83].

#### II.2.2.2. PROPAGATION DES PIQÛRES DE CORROSION

Le film d'oxyde est une céramique qui est très dure et qui contient une grande quantité de défauts. Ces défauts qui exercent des contraintes mécaniques sur la couche mènent à la formation de microfissures et la présence de particules intermétalliques grossières amplifie la formation de ces fissures [41]. Quel que soit le mécanisme qui permet l'amorçage de la piqûre, sa propagation suit le mécanisme présenté en Figure 1-25 [41, 60].

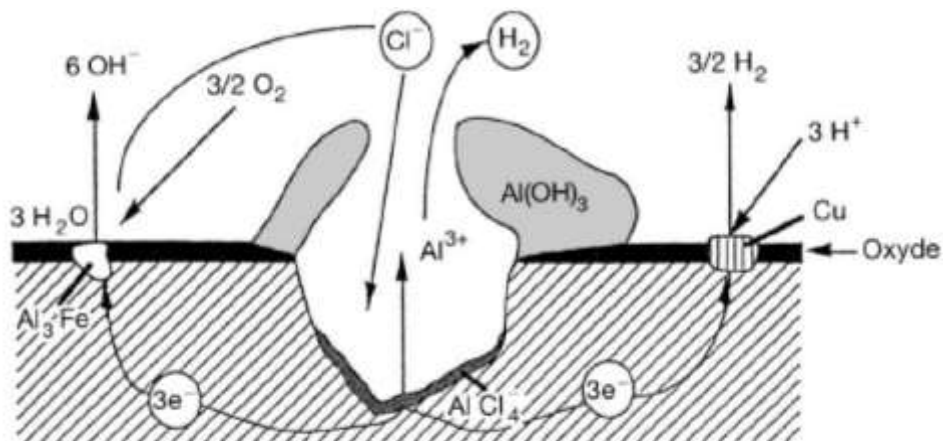


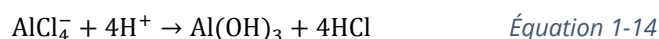
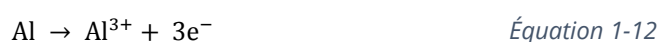
Figure 1-25 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [60].

L'aluminium, qui se trouve en contact avec le milieu agressif, est très rapidement oxydé. C'est à partir de cette étape que commence la propagation de la corrosion par piqûres. Cette propagation est entretenue par le micro-couplage galvanique créé entre le fond de la piqûre en



aluminium (anode) et la surface recouverte par le film d'oxyde contenant les particules intermétalliques riches en cuivre et/ou en Fe-Mn (qui jouent le rôle de cathode).

En fond de piqure, l'oxydation de l'aluminium mène à l'accumulation de cations  $\text{Al}^{3+}$  (Équation 1-12). Cela va permettre la migration des anions  $\text{Cl}^-$  qui, en réagissant avec les cations d'aluminium, vont former un complexe chloruré  $\text{AlCl}_4^-$  (Équation 1-13). L'hydrolyse de ces chlorures d'aluminium conduit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium et de l'acide chlorhydrique (Équation 1-14) faisant donc diminuer le pH à des valeurs inférieures à 3 : on assiste alors à l'auto-propagation de la piqure de corrosion. L'hydroxyde d'aluminium n'est plus stable car, pour un  $\text{pH} < 4$ , on se trouve dans le domaine de stabilité de l'ion  $\text{Al}^{3+}$  (cf. diagramme de Pourbaix en Figure 1-18). Afin de respecter la neutralité de la solution, et aidés par le dégagement gazeux de dihydrogène, les cations  $\text{Al}^{3+}$  sont drainés vers l'extérieur de la piqure. C'est précisément à cet endroit qu'ont lieu les réactions de réduction de l'oxygène dissout et du proton (Équation 1-15 et Équation 1-16) qui mènent à une alcalinisation du milieu et donc à la précipitation du cation  $\text{Al}^{3+}$  sous forme d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Équation 1-17). Lorsque les produits de corrosion obstruent totalement l'entrée de la piqure, la corrosion s'arrête.



### II.2.3. LA CORROSION INTERGRANULAIRE

L'alliage d'aluminium 2024 contient du cuivre et du magnésium en excès. Ces éléments d'addition se trouvent sous plusieurs formes : en solution solide et sous forme de précipités intragranulaires ou intergranulaires. Ces derniers peuvent conduire, comme vu précédemment, à la formation d'une zone appauvrie en éléments d'alliage, la PFZ.

En fonction de la teneur en éléments d'alliage, ces différentes phases possèdent un potentiel de corrosion différent. Le potentiel de corrosion des précipités dépend de la teneur en cuivre et

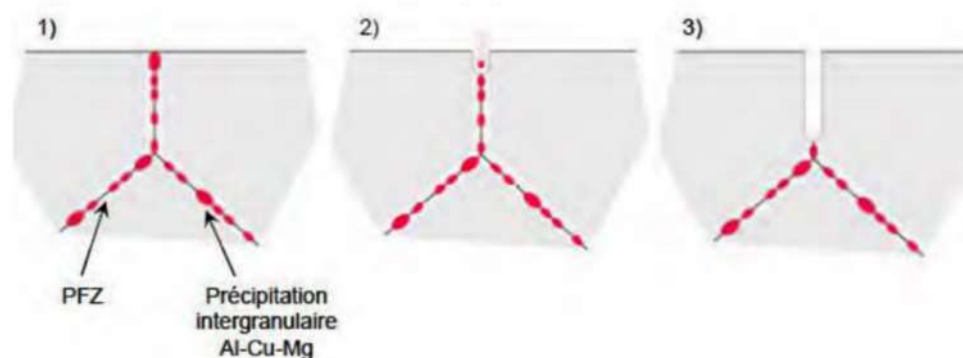
en magnésium. La PFZ appauvrie en éléments d'alliage a quant à elle un potentiel qui se rapproche de celui de l'aluminium pur. Enfin, le potentiel du reste du grain dépend de la phase majoritaire, c'est-à-dire la solution solide sursaturée [84, 85]. En fonction de l'état de précipitation, la solution solide ne comportera pas la même quantité de cuivre et prendra donc un potentiel différent. Le *Tableau 1-8* regroupe les différents potentiels de corrosion des phases présentes dans l'alliage d'aluminium 2024.

*Tableau 1-8 : Potentiel de corrosion pour différentes phases dans NaCl 10<sup>-2</sup> M [62].*

Phase	E <sub>corr</sub> (V/ECS)
Al – 4%Cu	-0,750
Al – 2%Cu	-0,813
Al <sub>2</sub> CuMg (S phase)	-0,956
Al <sub>2</sub> Cu (θ phase)	-0,592

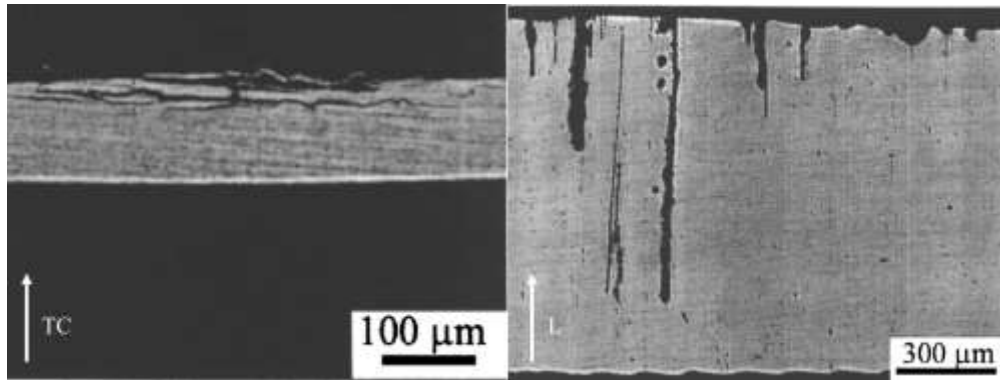
Le mécanisme de corrosion intergranulaire (*Figure 1-26*) suit plusieurs étapes [42, 86, 87] :

- La particule qui a le potentiel de corrosion le plus bas est la phase S-Al<sub>2</sub>CuMg à cause de la présence de magnésium. La première étape résulte d'un couplage entre la PFZ et le précipité et se traduit par la dissolution du précipité par perte d'un élément d'alliage : le magnésium [64].
- Ensuite, la particule se rapproche de la composition de la phase θ-Al<sub>2</sub>Cu et possède donc un potentiel cathodique vis-à-vis de la PFZ environnante. De plus, la PFZ possède un potentiel inférieur à celui de la solution solide riche en cuivre qui l'entoure. Un double couplage galvanique apparaît entre précipités-PFZ et matrice-PFZ et, dans les deux cas, la PFZ est la phase qui se corrode [66, 88].
- Lorsque toute la PFZ s'est dissoute, le précipité se désolidarise de la surface et part dans la solution.



*Figure 1-26 : Schématisation du mécanisme de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 [86].*

Sur une tôle épaisse d'aluminium 2024 laminée à chaud, les grains sont allongés dans la direction de laminage. La propagation des défauts de corrosion intergranulaire sera donc plus profonde dans la direction de laminage par rapport à la direction TC (travers court) comme on peut l'observer sur la *Figure 1-27*. Cependant la propagation de la corrosion sur le plan T / TC peut mener à de la corrosion feuilletante.



*Figure 1-27 : Défaut de corrosion intergranulaire en fonction de la direction de propagation [88].*

#### II.2.4. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION

Tout d'abord, pour l'échantillon mis en solution, ce qui correspond à l'état métallurgique T4, la corrosion intergranulaire peut intervenir si la trempe n'a pas été effectuée directement en sortie de four. En effet, si le refroidissement n'est pas assez rapide, le cuivre en excès dans la solution solide va précipiter préférentiellement au niveau des joints de grains du fait d'une énergie de germination plus faible au niveau de ces interfaces [87]. Cette précipitation peut alors induire l'apparition d'une PFZ. Ensuite, lors du traitement de maturation, une précipitation cohérente et homogène de zones GPB se produit à l'intérieur des grains. Cette précipitation ne peut se faire dans les zones appauvries en cuivre proches des joints de grains. Comme vu dans le paragraphe précédent, les précipités présents aux joints de grains, la PFZ et la matrice avoisinante, n'ont pas le même potentiel et des micro-couplages galvaniques apparaissent menant à la propagation de la corrosion intergranulaire. Il est donc nécessaire de réaliser une trempe rapide pour améliorer la résistance à la corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 à l'état métallurgique T3. Cependant, pour les tôles trop épaisses, la trempe ne se fait pas à la même vitesse en cœur et en peau et des précipités intergranulaires peuvent se former en cœur de tôle même si la trempe a été effectuée rapidement [41].

Ainsi, comme présenté en *Figure 1-28*, en fonction de la vitesse de trempe, les alliages 2024 sont sensibles à différents types de corrosion localisée. En effet, pour des trempes rapides, il n'y a

pas d'hétérogénéités de potentiel assez importantes au niveau des joints de grains pour permettre la corrosion intergranulaire. Dans ce cas, seuls les couplages entre la matrice et les précipités grossiers seront présents et mèneront à l'apparition de piqûres de corrosion. Pour des vitesses de refroidissement intermédiaires, on note la présence de légères hétérogénéités au niveau des interfaces rendant l'alliage sensible à la corrosion intergranulaire, sachant qu'il est aussi sensible à la corrosion par piqûres. Enfin, pour les vitesses de trempe les plus lentes, les micro-couplages entre la matrice, la PFZ et les joints de grains sont assez intenses pour rendre l'alliage sensible à la corrosion intergranulaire seulement [87, 89].

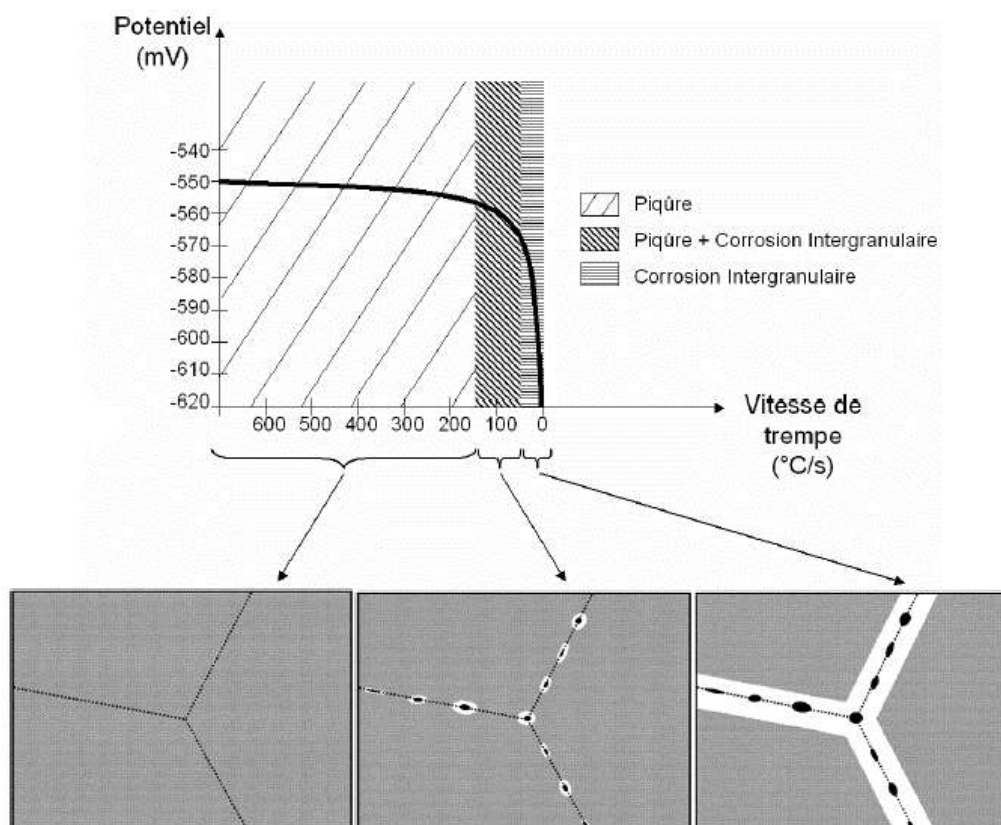


Figure 1-28 : Effet de la vitesse de trempe sur la sensibilité à la corrosion localisée [89].

En plus de la vitesse de trempe, les traitements de vieillissement artificiels influent aussi sur la microstructure de l'alliage et impactent donc la sensibilité à la corrosion localisée. La *Figure 1-29* présente un schéma de la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 après différents traitements de durcissement structural : un état mûri à température ambiante (T3), un état sous revenu et un état revenu au pic ou sur-revenu.

Pour une vitesse de trempe bien choisie, l'état métallurgique mûri T3 présente uniquement une phase homogène : la solution solide sursaturée en cuivre (*Figure 1-29a*). Il n'y a donc pas de différence de potentiel au niveau des joints de grains rendant l'alliage sensible à la

corrosion intergranulaire. Pour cet état métallurgique, la corrosion localisée est donc seulement due aux différences de potentiel entre la matrice et les précipités intermétalliques grossiers et se traduit par de la corrosion par piqûres [90]. Toutefois, comme dit précédemment, une vitesse de trempe trop lente, après la mise en solution, peut conduire à de la corrosion intergranulaire.

Un sous-revenu, c'est-à-dire pour une courte durée de traitement de revenu, réalisé après une trempe à l'eau est équivalent à un refroidissement lent en sortie de mise en solution. En effet, lors du sous-revenu, l'énergie apportée permet essentiellement la précipitation intergranulaire. On retrouve donc les trois domaines de potentiel, c'est-à-dire la précipitation importante aux joints de grains, la zone appauvrie en cuivre adjacente (PFZ) et la matrice encore riche en cuivre (*Figure 1-29b*). Les conditions sont donc optimales pour la propagation de la corrosion intergranulaire [42, 89, 90].

Lors du traitement de revenu au pic, qui correspond à l'état métallurgique T8, les phases durcissantes riches en cuivre précipitent aux joints de grains mais aussi à l'intérieur des grains. Ce traitement a pour effet un appauvrissement en cuivre de la solution solide. Cet appauvrissement conduit à une diminution du potentiel de corrosion de la solution solide, ce qui réduit la différence de potentiel entre la matrice et la PFZ (*Figure 1-29c*). Ainsi, pour les états revenus au pic et sur-revenus, les micro-couplages responsables de la corrosion intergranulaire sont diminués et ces états métallurgiques sont donc moins sensibles à ce type de corrosion localisée [41, 84, 90].

Zhang *et al.* montrent un changement dans le mode de corrosion lorsque la durée du revenu augmente pour un alliage d'aluminium 2024. En effet, pour l'état sous-revenu, la corrosion se traduit par de la dissolution intergranulaire alors que, pour les états revenus au pic et sur-revenus, les auteurs observent de la corrosion intragranulaire (rendant compte des couplages entre les précipités intragranulaires riches en cuivre et la matrice d'aluminium qui en est appauvrie) [35, 88]. Enfin, d'autres auteurs retrouvent le même comportement pour des alliages d'aluminium Al-Cu-Li. Moran *et al.* et Proton *et al.* ont respectivement étudié la morphologie des défauts de corrosion après des traitements de revenu sur des alliages AA2199 et AA2050. Les modifications de la microstructure avec l'augmentation de la durée de revenu sont similaires pour les alliages Al-Cu-Mg et Al-Cu-Li. La phase  $T_1\text{-Al}_2\text{CuLi}$  précipite au cours du revenu et engendre un appauvrissement de la solution solide d'aluminium en cuivre. Les auteurs montrent que les états métallurgiques T3 (maturé à température ambiante) et T8 (revenu au pic et sur-revenu) présentent une bonne résistance à la corrosion alors que les états sous-revenus sont, quant à eux, sensibles à la corrosion intergranulaire [91, 92].

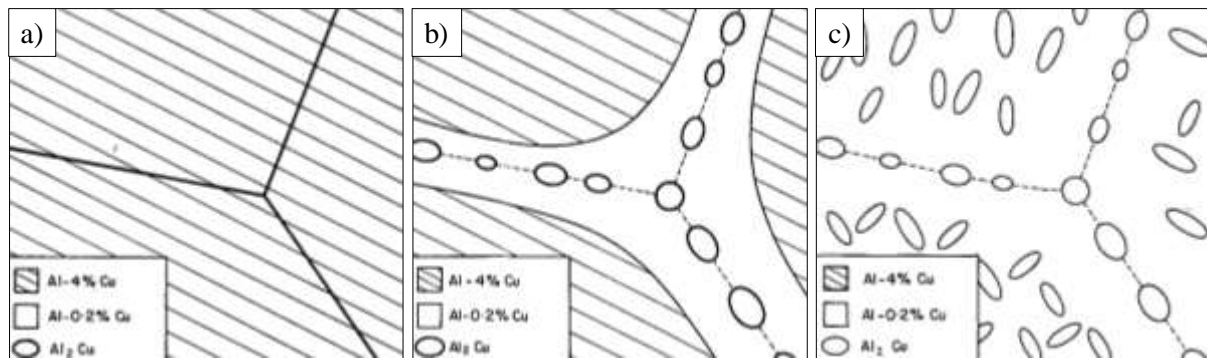


Figure 1-29 : Représentation schématique de la microstructure d'un alliage d'aluminium 2024 pour différents états métallurgiques : a) état T3, b) état sous-revenu et c) état revenu au pic ou sur-revenu [90].

Il est donc conseillé, si on ne considère que la tenue à la corrosion, d'utiliser l'alliage d'aluminium 2024 à un état sur-revenu. En effet, comme on peut le voir sur la *Figure 1-30*, l'augmentation de la durée de traitement de revenu améliore la tenue en corrosion des alliages d'aluminium à durcissement structural [93]. Cependant, on note l'effet négatif de l'augmentation de la durée de revenu sur la limite d'élasticité de ces alliages. Ainsi en fonction des applications, un choix doit être fait entre propriétés mécaniques et tenue à la corrosion. Il faut bien garder en tête également que ces propriétés peuvent considérablement changer au cours du vieillissement du matériau selon ses conditions d'utilisation.

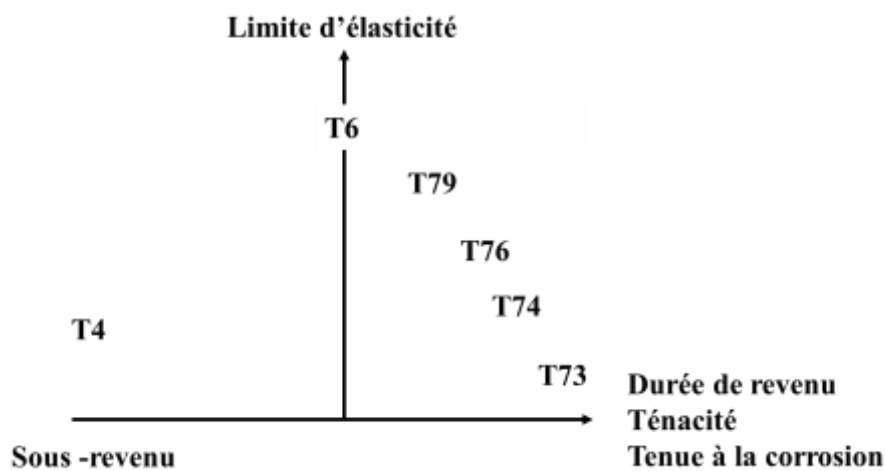


Figure 1-30 : Évolution des propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion selon de la durée de revenu [93].

## Chapitre 2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### I. PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE

L'étude a été réalisée, en majeure partie, sur deux tôles d'alliage d'aluminium 2024. La première est une tôle fine de 3 mm d'épaisseur ayant subi une étape de laminage à chaud puis une étape de laminage à froid. L'état métallurgique de réception de la tôle est T3 et sa composition issue de la fiche fournisseur est donnée dans le *Tableau 1-9*. Cette tôle est au cœur de cette étude et sera finement caractérisée. Dans le but de transposer l'étude réalisée sur la tôle fine sur une tôle épaisse, une tôle de 60 mm d'épaisseur, ayant subi une étape de laminage à chaud seulement, a également été étudiée. L'état métallurgique de cette tôle est T351, c'est-à-dire détensionnée par traction à la suite de la mise en solution, et sa composition donnée par le fournisseur est reportée dans le *Tableau 1-9*.

*Tableau 1-9 : Composition chimique massique de l'alliage d'aluminium 2024 à l'état T3 et T351.*

Éléments (% pds)	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Cr	Zr	Ni	Al
AA2024 T3	4,4	1,4	0,51	0,15	0,08	0,17	0,02	0,01	0,01	54 ppm	Base
AA2024 T351	4,2	1,4	0,51	0,15	0,09	0,18	0,03	0,01	0,01	66 ppm	

### II. PRÉPARATION DE SURFACE DES ÉCHANTILLONS

Afin de pouvoir comparer le comportement de différents matériaux, qu'ils aient été usinés ou qu'ils soient à l'état brut de laminage, une même préparation de surface a été réalisée afin de s'affranchir des différences de rugosité ou d'écrouissage. Tout d'abord, les échantillons sont polis mécaniquement à l'aide d'un papier SiC grade 1200, puis grade 2400 pour finir avec le grade 4000. À la suite de ces étapes, les échantillons sont nettoyés à l'eau déminéralisée et immergés dans un bain ultra-son pendant 15 secondes. Ils ont ensuite été polis à la pâte diamantée 3  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$  et là encore rincés et passés aux ultra-sons pendant 15 secondes. Quelques essais particuliers nécessitent une préparation de surface différente ; dans ce cas, les étapes de préparation seront détaillées.



### III. ÉTATS MÉTALLURGIQUES : MATÉRIAUX DE RÉCEPTION ET TRAITEMENTS THERMIQUES

Au cours de cette étude, différentes microstructures ont été caractérisées. Tout d'abord, comme indiqué précédemment, a été considérée une tôle laminée à froid d'un alliage d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3 d'une épaisseur de 3 mm, appelé « Référence » dans la suite de l'étude. À partir de cet état, plusieurs nouvelles microstructures ont été générées afin de modifier la répartition des éléments d'alliages majoritaires. Ces microstructures, dites « modèles » ont été obtenues par traitements thermiques dans une étuve de la marque Carbolithe sans contrôle de l'atmosphère (sous air du laboratoire) et les températures ont été contrôlées à l'aide d'un thermocouple. Tous les échantillons ont été pendus à une tige d'alumine, en étant séparés par des entretoises en alumine afin d'éviter tout contact et permettre leur montée en température de façon homogène. Les échantillons ont été polis avant les différents traitements thermiques afin d'étudier l'influence de la couche d'oxyde générée sur les propriétés des matériaux et dans le but de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation industrielle car, dans ce cas, les échantillons ne sont pas polis après les traitements thermiques. De plus, les échantillons sont percés afin de pouvoir les pendre à la tige d'alumine pendant les traitements thermiques. Au vu de la faible épaisseur de la tôle, les différents échantillons seront uniquement étudiés selon le plan L-TL (plan de laminage).

Pour l'étude de l'influence du magnésium sur le comportement en corrosion de l'alliage revêtu d'une couche de conversion, une mise en solution à 494 °C pendant 40 minutes a été réalisée à partir de l'état T3 afin de faire croître une couche d'oxyde enrichie en magnésium et ainsi appauvrir l'extrême surface du matériau en cet élément. Cette étape permet de remettre tous les éléments d'alliage en solution solide et une trempe à l'eau est ensuite réalisée afin de figer la microstructure. Correspondant à l'état métallurgique T4, les échantillons sont ensuite stockés durant 4 jours afin de laisser la microstructure se stabiliser pendant l'étape de maturation à température ambiante. Cet état métallurgique sera nommé pour la suite « Remis en solution ».

Par ailleurs, afin d'accéder à l'influence de la répartition du cuivre sur les propriétés de l'alliage, les échantillons à l'état T3 ont subi un traitement de revenu à 190 °C, avec une rampe en température de 1 °C·min<sup>-1</sup> afin de permettre une montée en température homogène dans toute l'épaisseur de la tôle. Ce traitement thermique permet la précipitation durcissante riche en cuivre. Plusieurs durées de maintien à la température de palier ont été effectuées afin d'étudier différents taux de précipitation : 1 heure, 12 heures, 48 heures, 72 heures et 168 heures. À la fin du



traitement de revenu, les échantillons subissent un refroidissement à l'air hors de l'étuve. Ces états métallurgiques seront désignés par la suite « Revenu – 1 h » par exemple pour l'échantillon revenu pendant 1 heure à 190 °C.

Enfin, comme dit précédemment, l'étude sera étendue à une tôle épaisse laminée à chaud de 60 mm d'épaisseur, à l'état T351. Pour cette tôle, deux plans ont pu être analysés : le plan du laminage L-TL ainsi que le plan TL-TC, perpendiculaire au plan de laminage. Du fait de l'épaisseur de la tôle, un gradient thermique peut apparaître lors de la chauffe ou du refroidissement. De plus, la surface de la tôle sera plus écrouie que le cœur lors de l'étape de laminage [94]. Ainsi, pour le plan L-TL, deux profondeurs ont été caractérisées : la surface et le cœur de la tôle. Notons aussi que certains essais ont été réalisés sur une tôle d'alliage d'aluminium 2024 T351, d'épaisseur 50 mm, disponible au laboratoire. Cette tôle sera appelée « Tôle CIRIMAT ».

## IV. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE

### IV.1. TAILLE DE GRAINS

Afin de mesurer la taille de grains, les échantillons sont tout d'abord attaqués à l'aide d'une attaque électrochimique au réactif de Flick (3,5 mL de  $\text{HBF}_4$  dans 96,5 mL d'eau déminéralisée). Pour réaliser ces attaques, les échantillons sont polarisés en appliquant une différence de potentiel de 20 V entre une cathode en acier inoxydable et l'échantillon. L'immersion dure 45 secondes et est renouvelée une seconde fois après avoir laissé l'échantillon pendant 5 secondes à l'air. Cela permet de faire croître une couche d'oxyde dont l'épaisseur dépend de l'orientation du grain sous-jacent.

Ensuite, les échantillons sont observés sous lumière polarisée à l'aide d'un microscope optique (MO) MA200 de la marque Nikon. La lumière polarisée permet de colorer l'échantillon en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde et nous permet donc de distinguer les différents grains comme le montre la *Figure 1-31*. Le microscope optique est équipé d'un boîtier numérique Canon permettant de capturer des images de la microstructure. Enfin, la taille de grains a été déterminée en utilisant la méthode des intercepts linéaires. Cette méthode consiste à tracer des lignes à la même position sur chaque image, afin de s'affranchir de l'influence du manipulateur, et de compter le nombre de joints de grains qui coupent cette ligne. Par exemple, sur la micrographie présentée en *Figure 1-31*, la ligne représentée de 228  $\mu\text{m}$  intercepte 12 grains et donne ainsi une moyenne de 19  $\mu\text{m}$  par grain pour ce cas.

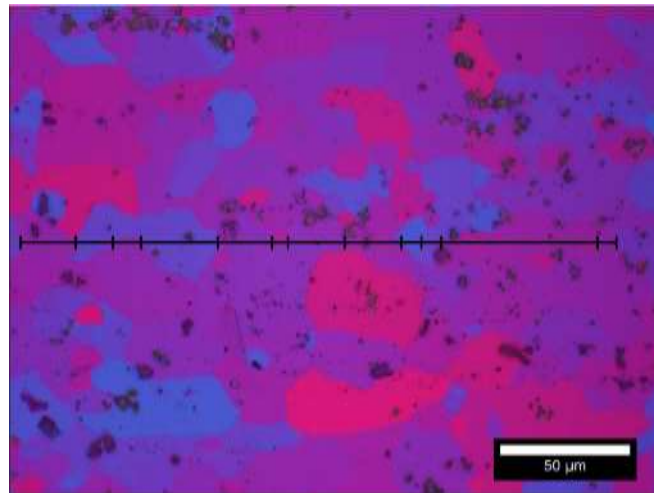


Figure 1-31 : Micrographie de l'alliage d'aluminium 2024 T3 Référence en lumière polarisée après attaque électrochimique au réactif de Flick. Présentation de la méthode des intercepts linéaires.

## IV.2. PRÉCIPITATION INTERMÉTALLIQUE GROSSIÈRE

Pour caractériser la précipitation intermétallique grossière, les échantillons sont observés au microscope optique (MO) et les différentes micrographies sont ensuite traitées à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ. Cela permet ainsi d'isoler chaque particule et de mesurer leur taille et leur fraction surfacique.

Afin de différencier les différents types de particules intermétalliques grossières, une attaque au cérium a été réalisée. L'échantillon est polarisé à  $-50 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  dans un mélange de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et d'ions cérium (+IV). Cette attaque permet d'assombrir les précipités de phase  $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$  alors que le contraste des précipités de type  $\text{Al-Cu-Mn-Fe}$  n'est pas modifié comme illustré en Figure 1-32.

Des observations complémentaires ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) VEGA 3 de Tescan à une distance de travail (WD) de 15 mm et avec une tension d'accélération de 15 kV. Ces observations ont été couplées à des analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX) à l'aide d'un détecteur EDS de Bruker afin de connaître la composition des particules.

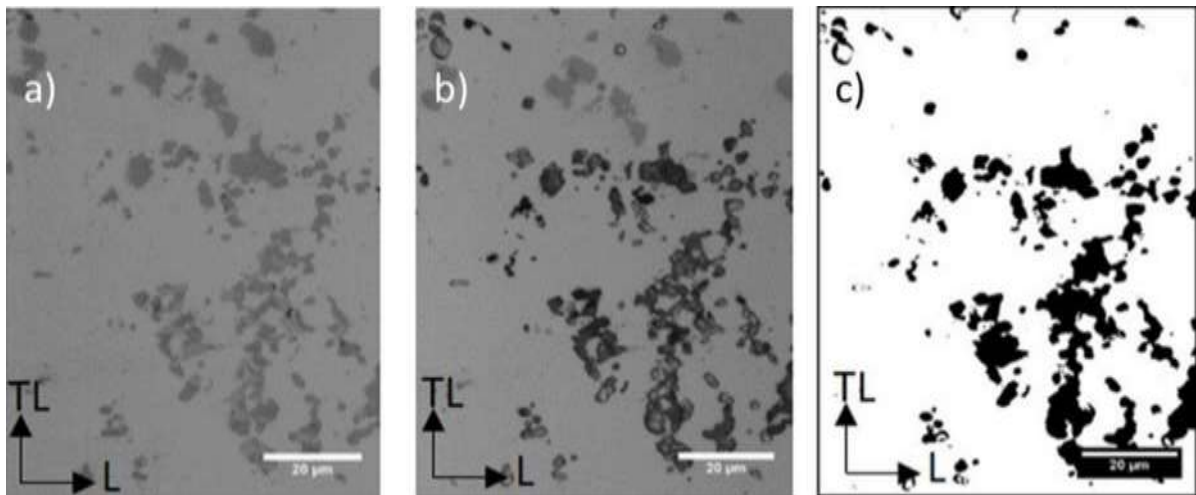


Figure 1-32 : Micrographie de la surface de l'alliage d'aluminium 2024 T3 : a) avant attaque, b) après attaque au cérium et c) après seuillage sous ImageJ.

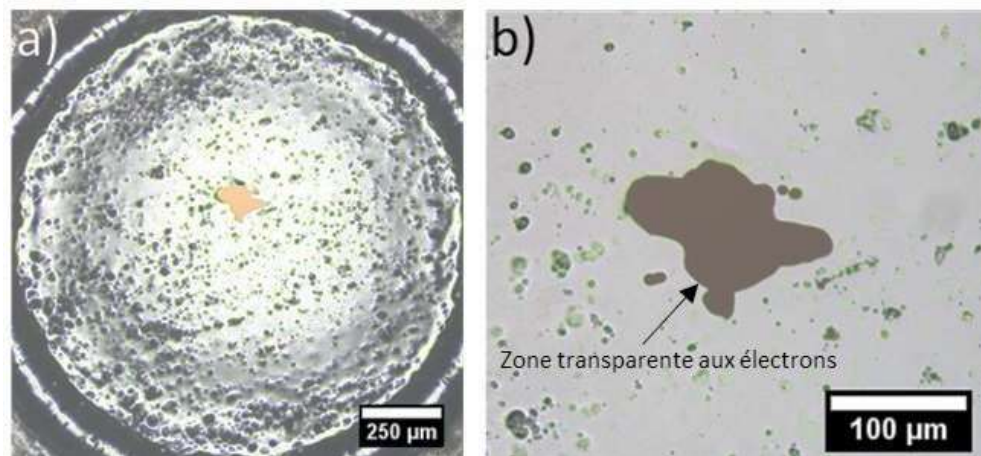
### IV.3. PRÉCIPITATION INTERGRANULAIRE ET PRÉCIPITATION DURCISSANTE

On peut distinguer deux populations de précipités fins : les précipités intergranulaires et les précipités intragranulaires qui précipitent sous forme d'aiguilles et participent au durcissement de l'alliage. Au cours des traitements thermiques de revenu à 190 °C, les précipités intergranulaires se forment et grossissent lorsque la durée de maintien augmente. Ainsi, ils deviennent rapidement observables au microscope électronique à balayage à émission de champ, c'est-à-dire équipé d'un canon à cathode froide (MEB FEG). Cette technique repose sur l'extraction par effet tunnel des électrons d'une pointe de tungstène monocristalline. De plus, la colonne du microscope est optimisée afin de limiter l'aberration chromatique et permet ainsi une meilleure stabilité du signal. Les analyses ont été réalisées sur le microscope JOEL-JSM-6700F localisé à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing.

Les précipités fins intragranulaires ne sont quant à eux pas observables au MEB FEG. Afin de pouvoir caractériser ces précipités, des observations au microscope électronique en transmission (MET) ont donc été réalisées.

La préparation des échantillons pour le MET est particulière car les échantillons doivent être transparents aux électrons. Tout d'abord, les échantillons sont polis mécaniquement à l'aide d'un papier SiC de grade 1200 jusqu'à une épaisseur finale d'environ 100 µm. Ils sont ensuite légèrement polis au papier SiC de grade 2400 et 4000 pour limiter l'écaillage de surface et les rendre moins rugueux. À l'aide d'une poinçonneuse, les échantillons sont ensuite découpés en disques de 3 mm de diamètre avant d'être amincis par attaque électrolytique. Cette attaque est

réalisée dans un TENUPO-5 en appliquant une différence de potentiel de 20 V dans un mélange de méthanol (900 mL) et d'acide nitrique (300 mL) à -15 °C. Cette opération permet de trouer les échantillons en leur centre, les bords du trou étant assez fins pour être transparent aux électrons (présenté en *Figure 1-33*).



*Figure 1-33 : Micrographie d'un échantillon MET 2024 T3 Référence. a) Disque de 3 mm après attaque électrolytique et b) zoom au niveau de la zone transparente aux électrons.*

Les échantillons ont ensuite été observés au MET FEG JEOL-JEM-2100F équipé d'un détecteur EDX avec une taille de spot entre 1,5 et 30 nm. Afin de déterminer la nature des précipités, des clichés de diffraction ont été réalisés. Pour les précipités les plus fins, les observations ont été menées en mode haute résolution et les précipités ont été analysés en réalisant une transformée de Fourier de leur réseau à l'aide du logiciel Gatan DigitalMicrograph. Enfin, pour identifier les phases en présence, les différents clichés ont été comparés aux réseaux théoriques à l'aide du logiciel CaRine. Toutes ces observations et le traitement des données ont été réalisés à la plateforme de micro-caractérisation Raimond Castaing avec l'aide d'Alessandro Pugliara, ingénieur d'étude au CIRIMAT.

## V. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DU COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE

### V.1. PRÉPARATION AVANT MESURE

Dans la plupart des études sur le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, deux électrolytes sont utilisés. Le premier, une solution de NaCl, est un électrolyte agressif envers l'aluminium et exacerbe les phénomènes de corrosion. Le second, une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, présente quant à lui une faible agressivité envers l'aluminium. Plusieurs auteurs ont étudié le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 dans un mélange de ces deux

électrolytes afin d'obtenir un milieu faiblement agressif [64, 68, 95]. Ainsi, le comportement en corrosion des matériaux non revêtus, désignés nus dans la suite de l'étude, sera étudié dans un électrolyte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-1}$  M +  $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  M. L'ajout d'une faible quantité de chlorure de sodium permet ainsi d'observer des phénomènes de corrosion tout en permettant de mettre en évidence les différences de réactivité des nombreux échantillons. Il faut noter que certains essais seront toutefois réalisés en milieu  $\text{NaCl}$  seulement.

Pour caractériser le comportement en corrosion des différents échantillons, un montage à trois électrodes a été réalisé avec une électrode de travail (matériau d'étude), une électrode de référence au calomel saturée (ECS) dont le potentiel est de +0,24 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 25 °C et une contre-électrode inerte en platine (*Figure 1-34a*). Les essais ont été réalisés à une température contrôlée de 25 °C à l'aide de bains thermostatés par un thermostat-cryostat JULABO ED-F12. La vitesse d'agitation est aussi contrôlée et est la même pour tous les essais réalisés.

L'électrode de travail est un échantillon d'aluminium découpé à la micro-tronçonneuse pour obtenir une taille de 1 x 1 cm<sup>2</sup>. Ensuite, un fil de cuivre entouré d'un tube en verre est collé à l'arrière de l'échantillon à l'aide d'une colle d'argent. Pour isoler ce contact et pour n'analyser qu'une seule face de l'échantillon, le système est ensuite enrobé à froid à l'aide d'une résine époxy (pour éviter les évolutions microstructurales possibles pendant le maintien en température lors de l'enrobage à chaud) et stocké pendant 10 heures pour que la résine époxy ait le temps de durcir. Une électrode de travail est présentée en *Figure 1-34b* à titre d'exemple.

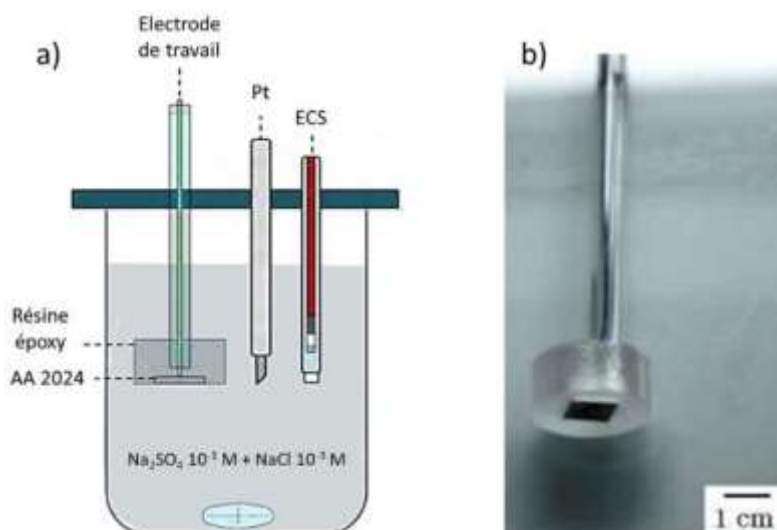


Figure 1-34 : a) Schéma du montage à trois électrodes [93] et b) image d'une électrode de travail enrobée.

## V.2. COMPOTEMENT EN CORROSION

La caractérisation du comportement en corrosion des échantillons de l'étude se fait à l'aide d'un potentiostat VSP-128 de Biologic. Les essais sont réalisés dans un bécher contenant 500 mL d'électrolyte aéré. Tout d'abord, le comportement en corrosion est analysé par chronopotentiométrie, c'est-à-dire par un suivi du potentiel libre de l'électrode au cours du temps d'immersion. C'est la mesure de l'open circuit potentiel (OCP) ou potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ). Cette mesure, en plus de caractériser la réactivité des échantillons, permet de connaître le temps qu'il faut au système pour atteindre une valeur de potentiel stable.

La deuxième mesure réalisée est une voltampérométrie, c'est-à-dire que l'on effectue un balayage sur une gamme de potentiel à vitesse constante. Dans un premier temps, les échantillons sont immergés pendant 90 min à l'OCP pour que le potentiel atteigne une valeur stable. Ensuite, sur deux électrodes distinctes, la courbe anodique et la courbe cathodique sont tracées. La vitesse de balayage de  $0,07 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  est la même pour tous les essais. Cette faible vitesse de balayage permet ainsi au système de se stabiliser à chaque pas de potentiel. En effet, si la vitesse est trop grande, les différents phénomènes électrochimiques peuvent être décalés en potentiel ou même masqués. La valeur initiale du potentiel est de  $+5 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$  pour la partie cathodique et de  $-5 \text{ mV}/E_{\text{corr}}$  pour la partie anodique. Toutes les courbes présentées sont exprimées en fonction de la surface exposée afin de pouvoir comparer les différents échantillons.

## VI. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

### VI.1. ESSAIS DE DURETÉ

La dureté des échantillons est mesurée à l'aide d'un microduromètre Omnimet-2100 Buehler couplé à un éclairage KL1500CD. Ce microduromètre est équipé d'un indenteur pyramidal de type Vickers permettant d'utiliser des charges allant de 10 g à 1 kg. La calibration a seulement été réalisée pour des charges supérieures ou égales à 100 g. À la suite de l'indentation, les diagonales de l'empreinte sont mesurées à l'aide du logiciel Omnimet MHTSA. Afin de ne pas mesurer la zone écrouie par les anciennes indentations, chaque nouvelle mesure se fait à une distance de 5 fois la longueur des diagonales de l'empreinte. Les essais ont été réalisés avec une charge de 500 g et les résultats ont été comparés à ceux issus d'essais de macrodureté (avec une charge de 20 kg) afin de vérifier que la surface analysée était bien représentative du matériau.

### VI.2. COMPORTEMENT EN TRACTION

Les essais de traction monotone ont été effectués sur une machine de traction électromécanique MTS Insight™ équipée d'une cellule de force de 30 kN. Afin d'acquérir les courbes de traction, le logiciel Testworks a été utilisé. Les tests ont été réalisés à température ambiante pour une vitesse de déformation imposée et constante de  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  selon la direction de laminage L. Les éprouvettes de traction testées sont des éprouvettes plates de type « haltère » usinées par fraisage. Leur géométrie est représentée en *Figure 1-35*. Les faces et tranches des éprouvettes ont été polies à l'aide d'un papier SiC du grade 1200 jusqu'au grade 4000. Les résultats obtenus pour des éprouvettes polies à la pâte diamantée  $1 \mu\text{m}$  sont similaires. Les résultats présentés correspondent donc à des éprouvettes polies seulement jusqu'au grade 4000.

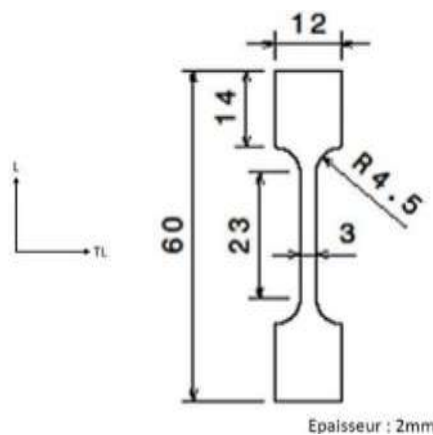


Figure 1-35 : Géométrie d'une éprouvette de traction.

Pour tracer les courbes de traction, le suivi de la déformation est nécessaire. Pour éviter de prendre en compte la mise en tension de la totalité de la ligne de traction, la déformation est enregistrée à l'aide d'un extensomètre à couteaux espacés initialement de 20 mm et positionné au niveau de la zone utile de l'éprouvette. Le comportement mécanique de l'alliage est ensuite déterminé en traçant la valeur vraie de la contrainte  $\sigma$  en fonction de la valeur vraie de la déformation  $\varepsilon$  qui ont respectivement pour expression (*Équation 1-18* et *Équation 1-19*) :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \cdot \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \text{Équation 1-18}$$

$$\varepsilon = \ln \left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right) \quad \text{Équation 1-19}$$

avec  $F$  : la force appliquée ;  $S_0$  : la section initiale de la zone utile ;  $\Delta L$  : la variation de longueur de la zone utile au cours de l'essai ;  $L_0$  : la longueur initiale de la zone utile.

Cependant, ces grandeurs sont définies en faisant l'hypothèse d'iso volume. Cela implique que le volume de la zone utile est considéré comme constant au cours de l'essai de traction et ne prend donc pas en compte le phénomène de striction (rétrécissement de la zone utile avant la rupture).

La *Figure 1-36* représente une courbe de traction type ainsi que les grandeurs caractéristiques permettant de définir les propriétés mécaniques des matériaux. Le module de Young  $E$  caractérise la raideur du matériau. Afin d'obtenir précisément sa valeur, plusieurs méthodes peuvent être utilisées comme la propagation d'une onde sonore ou bien encore la mesure de la fréquence propre de vibration (RFDA). Plus classiquement, la valeur approchée du module de Young est estimée à partir du calcul de la pente de la partie linéaire observée dans le domaine d'élasticité ; cette caractéristique mécanique sera ensuite dénommée Raideur en traction  $R_t$ . Cette valeur prend aussi en compte les phénomènes de plasticité à l'échelle locale et nous permettra de comparer les différents échantillons entre eux. La limite d'élasticité  $R_{p0,2}$  est la contrainte d'écoulement à 0,2 % de déformation plastique. La résistance maximale  $R_m$  est la valeur de contrainte maximale atteinte au cours de l'essai de traction. Et enfin, l'allongement à rupture  $A\%$  correspond à la déformation plastique totale de l'éprouvette à la rupture (en retranchant la partie élastique).



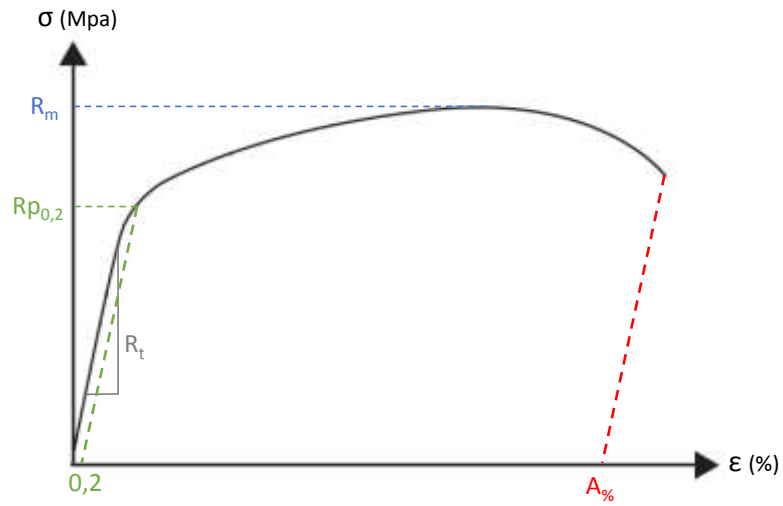


Figure 1-36 : Courbe de traction et grandeurs caractéristiques.

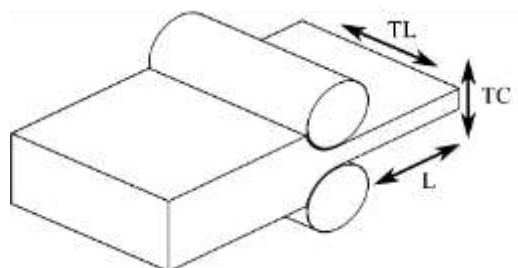


## Chapitre 3. RELATION ENTRE MICROSTRUCTURE ET COMPORTEMENT EN CORROSION

### I. MICROSTRUCTURES ET PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

#### I.1. CARACTÉRISATION DE LA TAILLE DE GRAINS

Lors de la mise en forme de l'alliage, différents traitements thermomécaniques sont réalisés. Dans le but de réduire leur épaisseur, les tôles sont laminées comme présenté sur la *Figure 1-37*. Cette étape permet de définir les directions caractéristiques des tôles : L (direction de Laminage), TL (Travers Long) et TC (Travers Court). Selon l'épaisseur finale désirée, les tôles sont, soit laminées à chaud, soit laminées à chaud puis à froid.



*Figure 1-37 : Schéma du laminage des tôles d'alliage d'aluminium.*

##### I.1.1. EFFET DU LAMINAGE À CHAUD (AA2024 T351)

La tôle épaisse étudiée dans ce projet (épaisseur 60 mm) a été seulement laminée à chaud (*Figure 1-38a*). Lors de cette étape de laminage, les grains sont allongés dans la direction de laminage L ce qui mène à une structure hétérogène qualifiée de fibrée et représentée en *Figure 1-38b*.

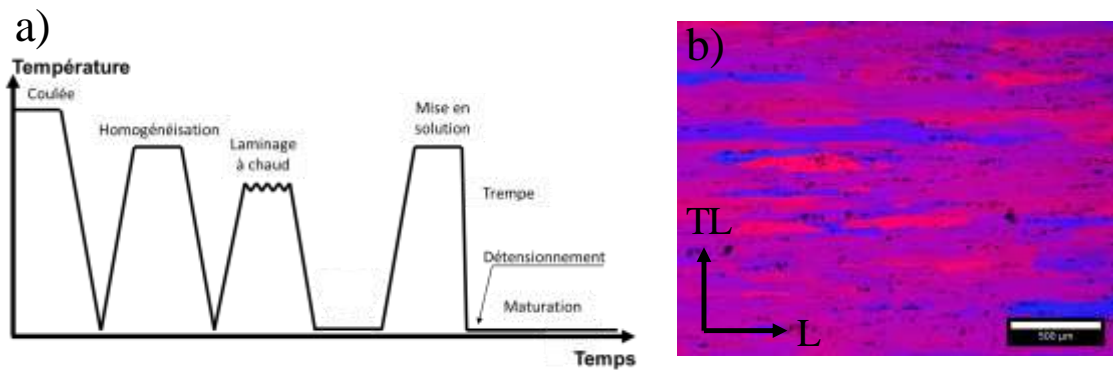


Figure 1-38 : a) Histoire thermomécanique de la tôle épaisse AA2024 T351 ; b) microstructure de la tôle épaisse après attaque électrochimique au réactif de Flick.

Les tôles sont plus ou moins écrouies lors de l'étape de laminage. L'énergie emmagasinée sous forme de dislocations peut permettre alors, selon son niveau, une recristallisation lors de l'étape de mise en solution. La surface de la tôle, en contact avec les rouleaux de laminage, est plus fortement écrouie que le cœur, ce qui permet une recristallisation de cette dernière. Ainsi, on note la présence de grains plus petits en surface qu'en cœur de tôle (Figure 1-39) [94].

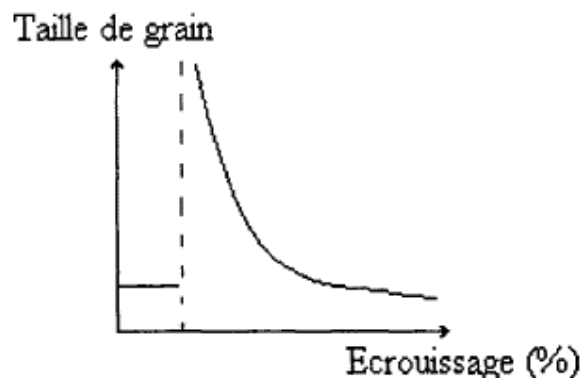


Figure 1-39 : Taille de grains en fonction du taux d'écrouissage [94].

La taille de grains a été mesurée par la méthode des intercepts linéaires, après une attaque électrochimique au réactif de Flick, sur la tôle d'alliage d'aluminium 2024 T351 du projet NEPAL (Figure 1-40a) ainsi que sur une autre tôle épaisse (50 mm) d'alliage d'aluminium 2024 T351 présente au laboratoire (Figure 1-40b) afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. Comme représenté en Figure 1-40c et comme indiqué précédemment, on note un allongement des grains dans la direction de laminage L ainsi que des grains plus petits en surface qu'en cœur de tôle. On remarque aussi des grains plus longs pour la tôle présente au laboratoire CIRIMAT. Cela s'explique par l'épaisseur de la tôle ; en effet, la tôle « CIRIMAT » est plus fine que la tôle NEPAL (de 10 mm) ce qui implique un laminage plus important et explique ainsi l'allongement plus important des grains. On note également la présence de barres d'erreurs importantes ce qui traduit la forte

hétérogénéité de la microstructure, ce qui avait déjà été montré dans une étude précédente sur un alliage d'aluminium de nuance similaire [86].

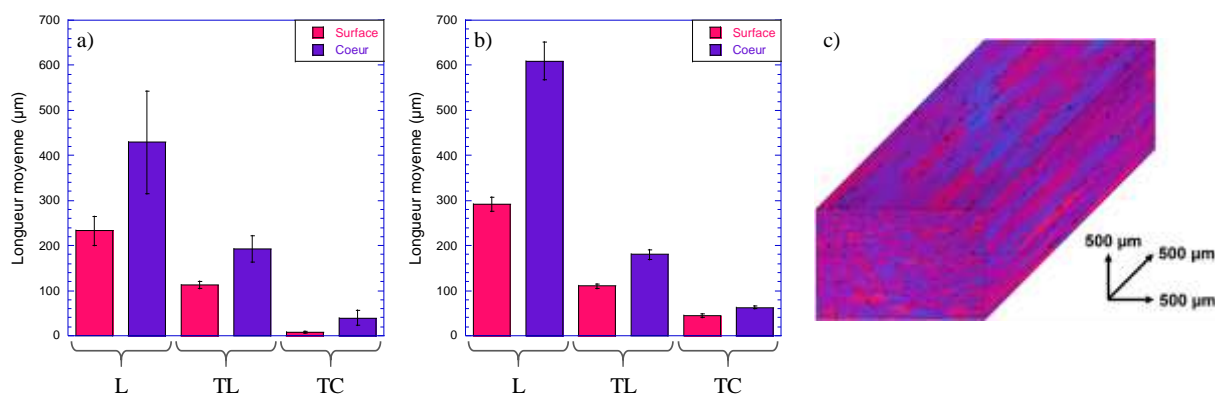


Figure 1-40 : Longueur moyenne des grains en fonction des directions caractéristiques a) de la tôle du projet NEPAL et b) d'une autre tôle présente au laboratoire CIRIMAT. c) reconstitution de la morphologie des grains selon les directions caractéristiques (structure fibrée).

## I.1.2. EFFET DU LAMINAGE À FROID (AA2024 T3)

### I.1.2.1. ÉTAT DE RÉFÉRENCE AA2024 T3

Afin d'obtenir des épaisseurs finales de l'ordre du millimètre, l'étape de laminage à froid, qui suit celle du laminage à chaud, est indispensable [96]. Ainsi la tôle fine du projet d'une épaisseur de 3 mm a été laminée à chaud puis à froid (Figure 1-41a). Lors de cette dernière étape, l'écrouissage est beaucoup plus important. L'énergie stockée sous forme de dislocations permet, lors de l'étape de mise en solution, une recristallisation des grains comme présenté en Figure 1-41b. La recristallisation a lieu dans toute l'épaisseur de la tôle. Pour cette étude, du fait de la faible épaisseur de la tôle, seul le plan L-TL a été étudié. Ainsi, dans la direction de laminage L, la taille de grains moyenne est de  $22,0 \pm 5,6 \mu\text{m}$  et dans la direction Travers Long TL la taille moyenne est de  $19,2 \pm 4,8 \mu\text{m}$ . Ces résultats sont comparables avec d'autres études menées sur des tôles fines d'alliage d'aluminium 2024 T3 où la taille moyenne des grains est proche de  $20 \mu\text{m}$  avec des grains relativement équiaxes [97, 98].

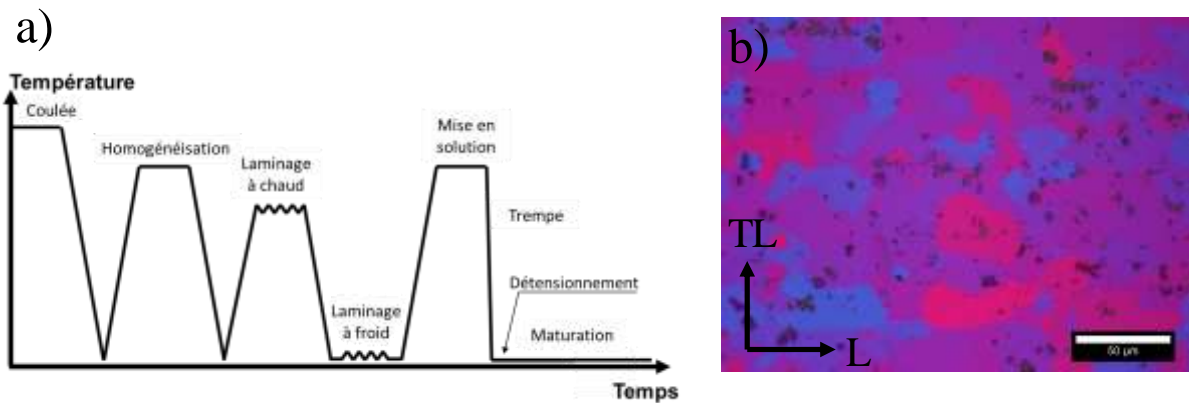


Figure 1-41 : a) Histoire thermomécanique de la tôle fine AA2024 T3 ; b) microstructure de la tôle fine après attaque électrochimique au réactif de Flick.

#### 1.1.2.2. MICROSTRUCTURES MODÈLES : REMIS EN SOLUTION ET REVENU – 12H

Pour ce qui est des microstructures modèles (issues de la tôle fine 2024 T3), la taille de grains a seulement été étudiée sur le plan L-TL. Comme indiqué précédemment, la recristallisation est permise par le stockage d'énergie mécanique sous forme de dislocations. Dans ce cas, la tôle a été remise en solution une première fois et l'énergie emmagasinée a permis la recristallisation comme l'a montré le paragraphe précédent. À la suite de cette mise en solution, aucune nouvelle étape de laminage n'est effectuée ; ainsi aucune recristallisation n'est possible lors de la nouvelle mise en solution (échantillon Remis en solution) ou lors du revenu à 190 °C (échantillon Revenu – 12h), cette température de revenu ne permettant pas non plus de générer un phénomène de croissance de grains. La taille de grains des deux microstructures modèles (Remis en solution T4 et Revenu T8) est donc similaire à celle de l'état de référence (*Figure 1-42a*, *Figure 1-42b* et *Figure 1-42c*) comme l'indique la valeur de la moyenne cumulée pour les tailles de grains (*Figure 1-42d*).

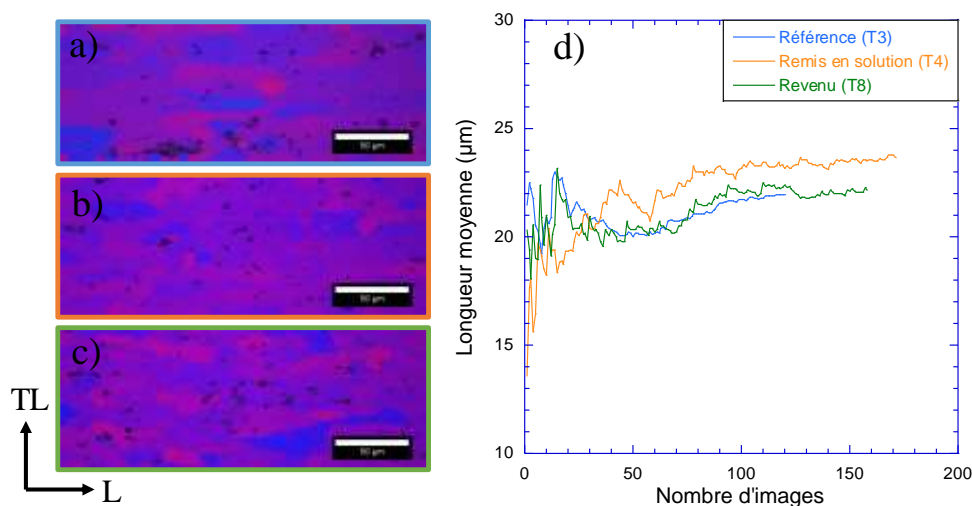


Figure 1-42 : Micrographie représentant la taille de grains après attaque au réactif de Flick pour les états a) Référence, b) Remis en solution et c) Revenu - 12h. d) Moyenne cumulée de la taille de grains dans la direction L pour les trois états métallurgiques (Référence, Remis en solution et Revenu - 12h).

## I.2. CARACTÉRISATION DE LA PRÉCIPITATION

### I.2.1. PRÉCIPITÉS INTERMÉTALLIQUES GROSSIERS

Pour l'étude de la précipitation grossière, une caractérisation fine a été réalisée sur la tôle de référence AA2024 T3 laminée à froid. Tout d'abord on peut noter l'influence du laminage sur la répartition des particules intermétalliques grossières. En effet, lors de cette étape, les précipités sont fragmentés et alignés selon la direction de laminage menant à l'apparition de « bandes de précipités » comme observé en Figure 1-43.

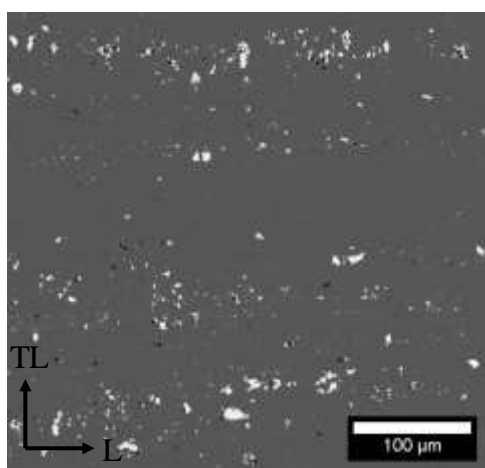


Figure 1-43 : Micrographie MEB de la répartition des précipités intermétalliques grossiers selon la direction L dans la tôle d'alliage 2024 T3.

Les deux familles de précipités jouant un rôle vis-à-vis du comportement en corrosion de l'alliage ont été caractérisées : les particules de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg et les particules de type Al-Cu-Mn-Fe. Afin de différencier ces deux types de particules, une attaque au cérium a été réalisée. Cette attaque permet de modifier le contraste d'un type de précipité comme présenté en *Figure 1-44*.

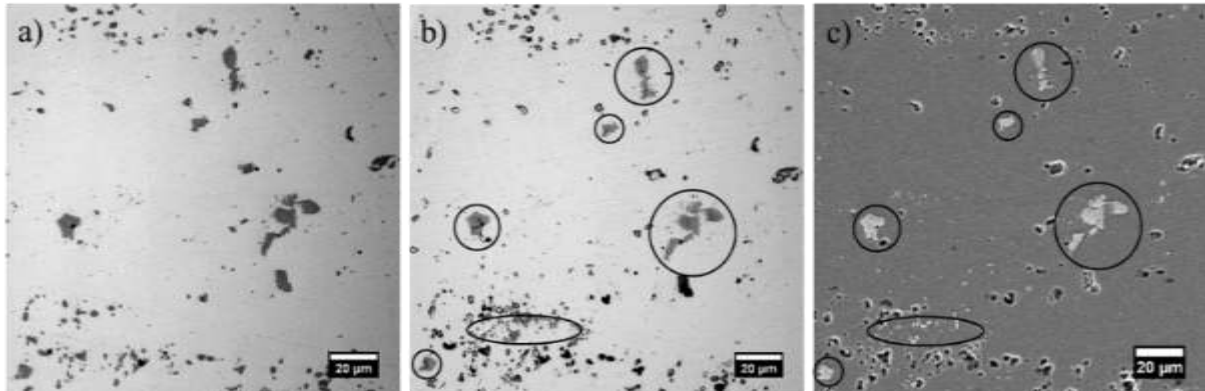


Figure 1-44 : Présentation de l'attaque au cérium. a) Micrographie MO avant attaque, b) micrographie MO après attaque et c) micrographie MEB après attaque. Les précipités non attaqués (entourés) ressortent plus clairs.

Les précipités ont ensuite été identifiés par analyses EDX. Les précipités les plus clairs (non attaqués) sont des précipités riches en fer et manganèse. Ainsi l'attaque permet d'assombrir les précipités de phase S qui sont plus réactifs du fait de la présence de magnésium [99]. La différence de contraste entre les deux types de précipités permet, par différents seuillages, de calculer leur taille moyenne ainsi que leur fraction surfacique respective. Les résultats pour ce qui concerne la taille des précipités sont présentés en *Figure 1-45*. Le fait que les précipités riches en fer et manganèse soient plus grands que les précipités de phase S est conforme à la littérature [100-103].

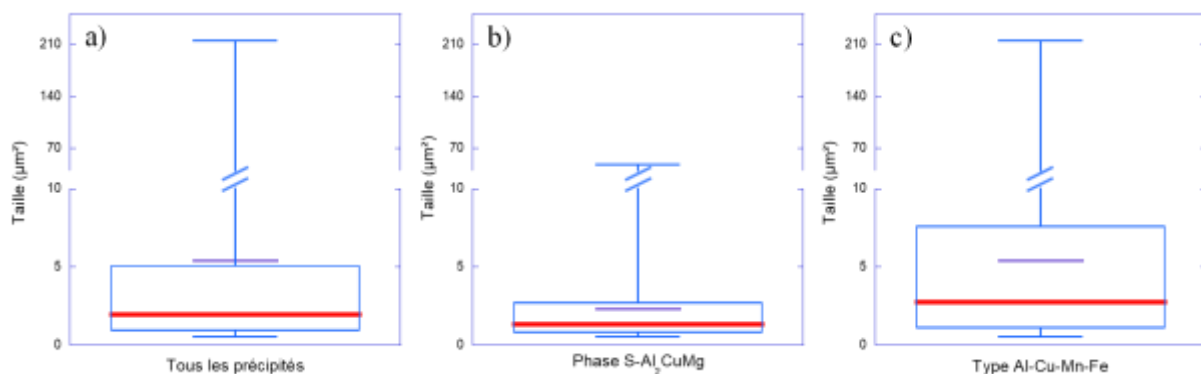


Figure 1-45 : Taille des précipités intermétalliques grossiers dans la tôle d'alliage 2024 T3 : a) tous les précipités, b) précipités de phase S et c) précipités de type Al-Cu-Mn-Fe. En rouge est représenté la médiane et en violet la moyenne.



La fraction surfacique de chaque type de précipités est reportée dans le *Tableau 1-10*. Du fait d'une taille moyenne et d'une densité plus importantes, les précipités de types Al-Cu-Mn-Fe ont une fraction surfacique supérieure à celle des précipités de phase S. On retrouve ces mêmes résultats pour les deux microstructures modèles issues de la tôle 2024 T3 car les traitements de mise en solution ou de revenu n'affectent pas les précipités intermétalliques grossiers issus de la solidification. Une étude moins détaillée a aussi été menée sur la tôle épaisse 2024 T351 du projet NEPAL et sur la tôle épaisse présente au laboratoire CIRIMAT. On note que, pour les deux tôles épaisses, la taille moyenne des particules grossières (toutes particules confondues) est beaucoup plus importante même si l'on observe une diminution de la taille moyenne de ces précipités lorsque le laminage est plus important. En effet, les précipités sont broyés puis fragmentés lors de cette étape de mise en forme.

*Tableau 1-10 : Taille et fraction surfacique des précipités grossiers pour les différents alliages de l'étude.*

<i>Alliages</i>	<i>Épaisseur</i>	<i>Types de précipités</i>	<i>Surface moyenne (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>	<i>Fraction surfacique (%)</i>
2024 T3	3 mm	Al <sub>2</sub> CuMg	2,4	0,47
		Al-Cu-Mn-Fe	7,3	1,46
		Tous	5,4	1,93
2024 T351 NEPAL	60 mm	Tous	44 ± 6	1,63
2024 T351 CIRIMAT	50 mm	Tous	33 ± 11	1,55

La présence de dispersoïdes est aussi remarquée en position intragranulaire ou en position intergranulaire. Ces précipités riches en manganèse permettent de contrôler la recristallisation et sont présents dans tous les échantillons étudiés de façon similaire. En effet, le traitement de durcissement structural n'a pas d'influence sur la taille et la distribution volumique de ces précipités.

## 1.2.2. PRÉCIPITATION DURCISSANTE ET PRÉCIPITATION INTERGRANULAIRE

### 1.2.2.1. ÉTATS MATURÉS

#### 1.2.2.1.1. TÔLE FINE (RÉFÉRENCE & REMIS EN SOLUTION)

Les échantillons Référence (T3) et Remis en solution (T4) sont tous les deux des états maturés à température ambiante. Néanmoins, la microstructure de l'échantillon Référence, à l'état métallurgique T3, pourrait être influencée par le détensionnement des contraintes appliqué à la

suite de la dernière étape de trempe à l'eau. On observe finalement que les deux échantillons présentent une microstructure similaire comme cela est présenté en *Figure 1-46*. En effet, certains joints de grains sont décorés de précipités intergranulaires. Cette précipitation est discontinue. Du fait de la petite taille de ces précipités, aucun cliché de diffraction n'a pu être obtenu mais on suspecte qu'il s'agit de précipités de type  $Al_2CuMg$  et de type  $Al-Cu-Mn$  comme pour la tôle épaisse (voir section II.2.1.2.). Les observations en microscopie en transmission en mode haute résolution (HRTEM) réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de précipités intragranulaires (c'est-à-dire. des zones de Guinier-Preston-Bagaryatsky). Cependant, leur présence est fortement suspectée du fait du temps de maturation important et de l'augmentation de la dureté (proche de 143 HV) par comparaison à un échantillon fraîchement mis en solution (dureté proche de 90 HV) [21]. En effet, les zones GPB sont connues pour leurs propriétés durcissantes par distorsion du réseau cristallin de la matrice adjacente, créant ainsi des obstacles au déplacement des dislocations [30]. De plus, aucune zone dépourvue de précipités (PFZ) n'a été observée [35].

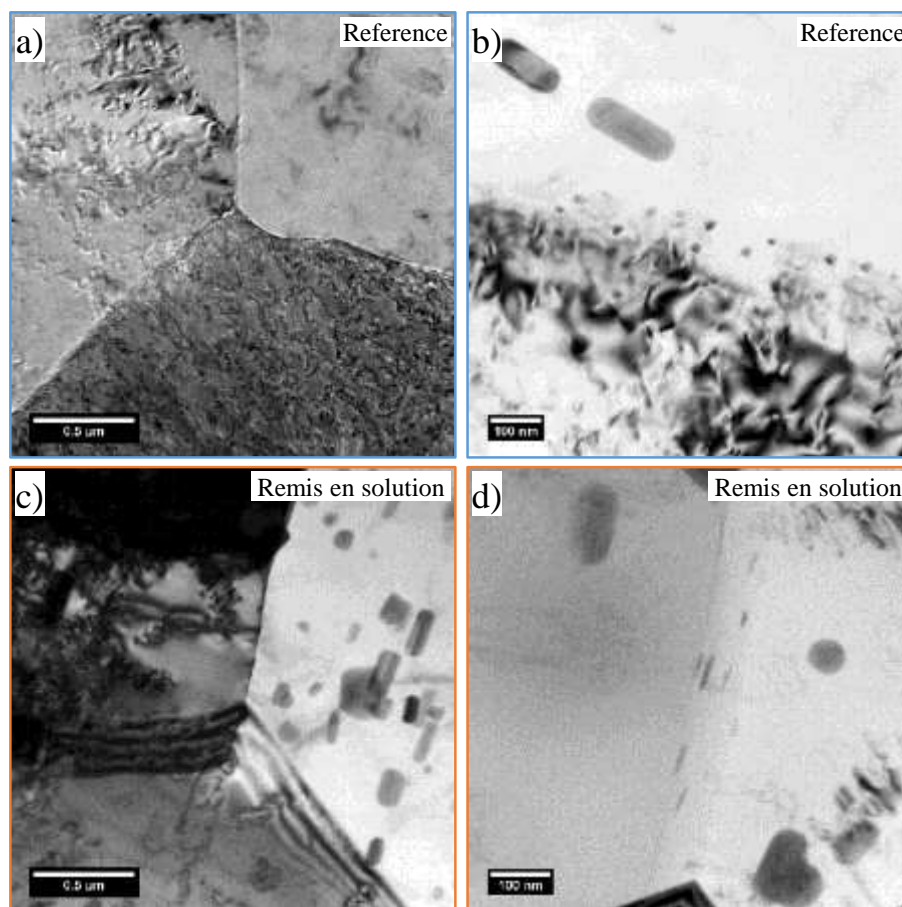


Figure 1-46 : Observations MET de la précipitation intergranulaire pour a) et b) la Référence et c) et d) l'échantillon Remis en solution.

#### 1.2.2.1.2. TÔLE ÉPAISSE (AA2024 T351)

La tôle épaisse se trouve dans un état métallurgique similaire à celui de la Référence de la tôle fine (T3). L'observation au MET révèle la présence de précipités intergranulaires sur le plan L / TL à cœur et sur le plan TL / TC (les observations ayant été effectuées au cœur de ce plan), comme on peut le voir respectivement sur la *Figure 1-47b* et sur la *Figure 1-47c*, contrairement à la surface du plan L / TL qui ne comporte pas ou très peu de précipités (*Figure 1-47a*). Ces précipités sont identifiés comme des précipités de phase  $S\text{-Al}_2\text{CuMg}$  ; on retrouve aussi la présence de précipités riches en cuivre et en manganèse, les dispersoïdes [61, 86, 104]. Cette différence de précipitation vient de l'épaisseur de la tôle. En effet, la surface de cette dernière est en contact direct avec l'eau de la trempe ; la microstructure est donc rapidement figée. Le cœur de la tôle refroidit, quant à lui, plus lentement, ce qui permet à la précipitation intergranulaire d'avoir lieu. Comme pour la tôle fine, aucun précipité durcissant intragranulaire, ni aucune PFZ n'ont été observés à cette échelle.

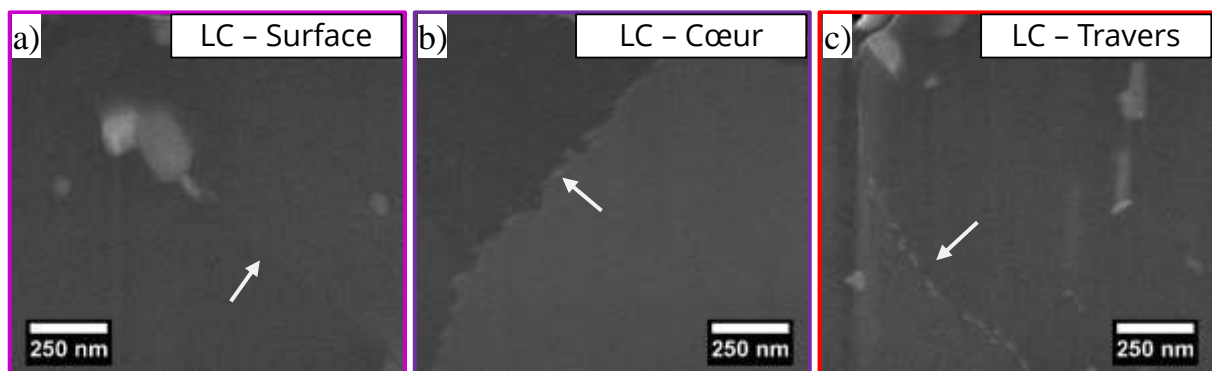


Figure 1-47 : Observations MEB-FEG de la précipitation intergranulaire pour l'alliage 2024 T351 : a) sur le plan L / TL en surface, b) sur le plan L / TL au cœur et c) sur le plan TL / TC au cœur.

#### 1.2.2.2. EFFET DES TRAITEMENTS DE REVENU (AA2024 T8)

La *Figure 1-48* présente la coupe isotherme d'un diagramme de phase Al-Cu-Mg à la température de revenu choisie ici (190 °C). Sur ce diagramme, on note que la tôle fine (4,4 %<sub>Cu</sub> et 1,4 %<sub>Mg</sub>), à partir de laquelle est obtenue la microstructure modèle à l'état T8, et la tôle épaisse (4,2 %<sub>Cu</sub> et 1,4 %<sub>Mg</sub>) se trouvent dans le domaine  $\alpha_{SSS} + S\text{-Al}_2\text{CuMg} + \theta\text{-Al}_2\text{Cu}$ . Il faut toutefois rappeler qu'aucun traitement de revenu n'est effectué sur la tôle épaisse ; cependant, l'étude de cette coupe isotherme permet de prévoir la phase qui précipite de façon préférentielle et donc d'interpréter par la suite la microstructure et la nature des précipités présents dans les différentes tôles.

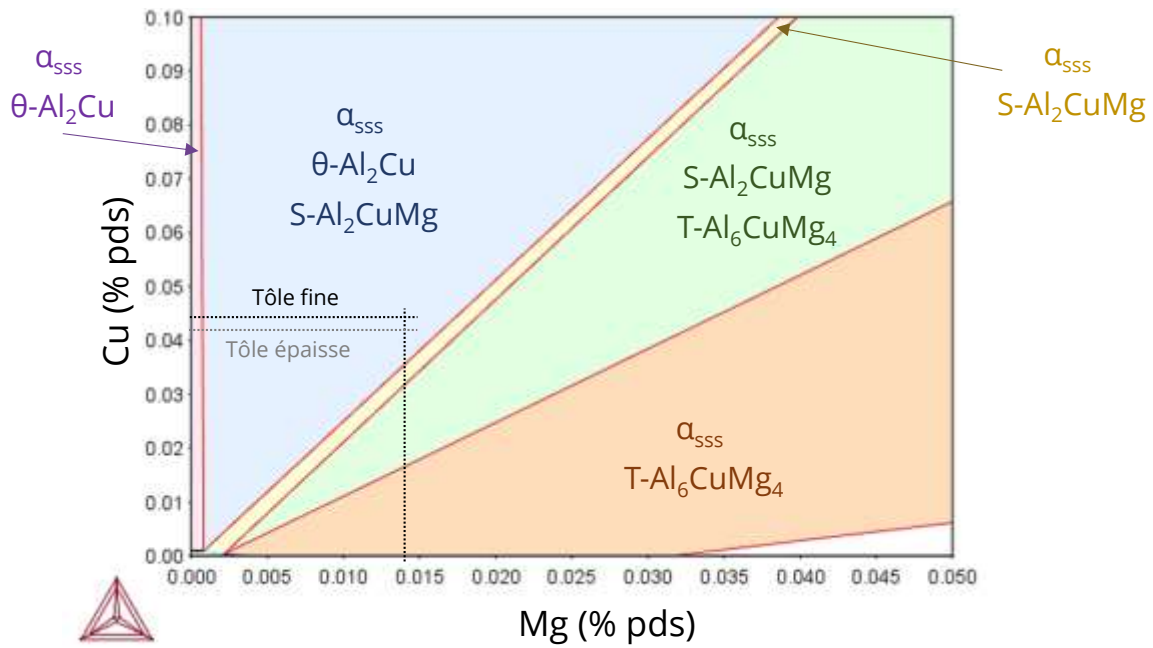


Figure 1-48 : Section isotherme d'un diagramme de phase ternaire pour un alliage Al-Cu-Mg à 190 °C réalisé à l'aide du logiciel ThermoCalc.

Afin de déterminer la phase qui précipitera en plus grande quantité, on pose le système :

$$\begin{cases} f^{\alpha_{SSS}} + f^{\theta} + f^S = 1 \\ \omega_{Cu}^{\alpha_{SSS}} \cdot f^{\alpha_{SSS}} + \omega_{Cu}^{\theta} \cdot f^{\theta} + \omega_{Cu}^S \cdot f^S = \omega_{Cu}^0 \\ \omega_{Mg}^{\alpha_{SSS}} \cdot f^{\alpha_{SSS}} + \omega_{Mg}^{\theta} \cdot f^{\theta} + \omega_{Mg}^S \cdot f^S = \omega_{Mg}^0 \end{cases}$$

avec  $f$  la fraction massique des différentes phases et  $\omega$  la fraction massique en éléments d'alliage dans chaque phase.

L'hypothèse d'une précipitation complète est posée. La matrice est ainsi appauvrie en cuivre et en magnésium à la fin de précipitation :

$$\omega_{Cu}^{\alpha_{SSS}} \cdot f^{\alpha_{SSS}} = 0$$

$$\omega_{Mg}^{\alpha_{SSS}} \cdot f^{\alpha_{SSS}} = 0$$

De plus, il n'y a pas de magnésium dans la phase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu :

$$\omega_{Mg}^{\theta} \cdot f^{\theta} = 0$$

Le système devient donc :

$$\begin{cases} f^{\alpha_{ss}} + f^{\theta} + f^S = 1 \\ \omega_{Cu}^{\theta} \cdot f^{\theta} + \omega_{Cu}^S \cdot f^S = \omega_{Cu}^0 \\ \omega_{Mg}^S \cdot f^S = \omega_{Mg}^0 \end{cases}$$

Enfin, le calcul de la fraction massique en éléments d'alliage dans chaque phase donne :

- $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  : 46,0 %<sub>Al</sub> et 54,0 %<sub>Cu</sub>
- $S\text{-Al}_2\text{CuMg}$  : 38,1 %<sub>Al</sub>, 44,8 %<sub>Cu</sub> et 17,1 %<sub>Mg</sub>

Ainsi, pour la tôle fine (4,4 %<sub>Cu</sub> et 1,4 %<sub>Mg</sub>) le système devient :

$$\begin{cases} f^{\alpha_{ss}} + f^{\theta} + f^S = 1 \\ 0,540 \cdot f^{\theta} + 0,448 \cdot f^S = 0,044 \\ 0,171 \cdot f^S = 0,014 \end{cases}$$

On obtient finalement :  $f^{\alpha_{ss}} = 90,5 \%$ ,  $f^{\theta} = 1,3 \%$  et  $f^S = 8,2 \%$

En effectuant la même démarche pour la tôle épaisse (4,2 %<sub>Cu</sub> et 1,4 %<sub>Mg</sub>), le résultat finalement obtenu est :  $f^{\alpha_{ss}} = 90,8 \%$ ,  $f^{\theta} = 1,0 \%$  et  $f^S = 8,2 \%$

Comme cela a déjà été discuté dans la revue de la littérature, la phase la plus présente au sein des alliages d'aluminium 2024 est donc la phase  $S\text{-Al}_2\text{CuMg}$  qui représente plus de 8 % en poids alors que la phase  $\theta\text{-Al}_2\text{Cu}$  représente seulement 1 % en poids de l'alliage.

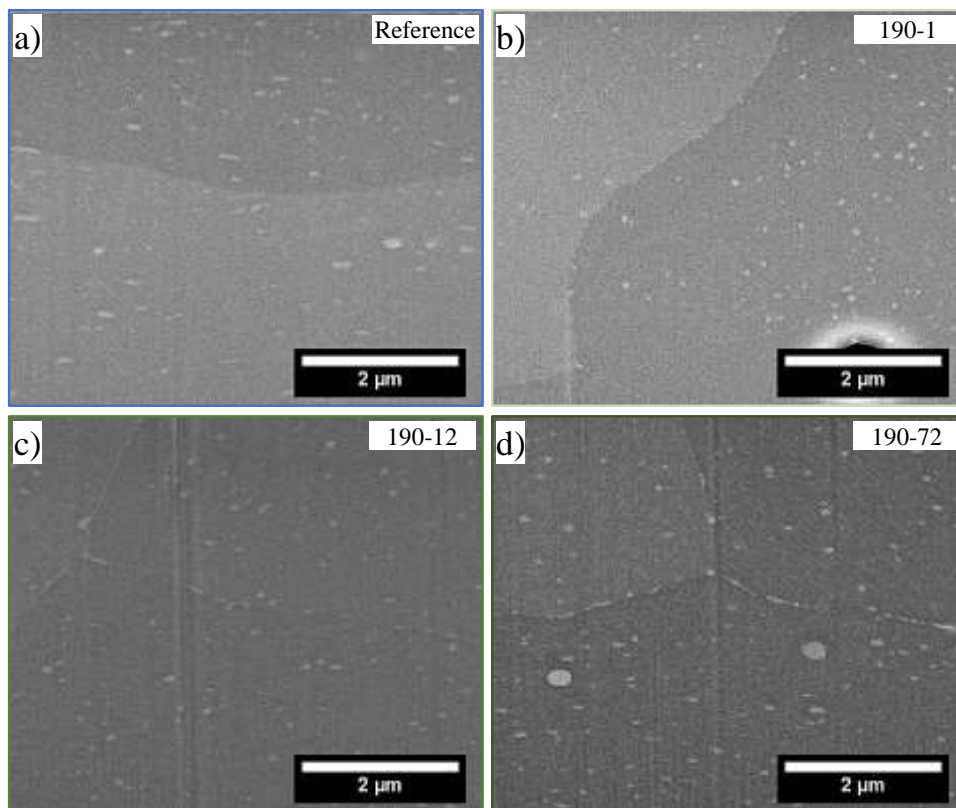


Figure 1-49 : Observations MEB-FEG de a) l'échantillon Référence (T3), ainsi que les échantillons revenus b) 1 heure (190-1) c) 12 heures (190-12) et d) 72 heures (190-72). Les échantillons ont été observés en tilt de 52 °, l'échelle dans la direction verticale doit donc être divisée par  $\cos(38^\circ)$ .

L'observation de l'échantillon Référence à l'échelle du MEB (Figure 1-49a) ne permet pas d'identifier les précipités intergranulaires, en accord avec les observations MET précédentes qui montraient des précipités intergranulaires très petits et très peu nombreux (Figure 1-46a). Pour ce qui est des états revenus à 190 °C, les observations révèlent la présence de ces précipités intergranulaires. On note une densification de cette précipitation avec l'augmentation de la durée de traitement thermique (Figure 1-49b, Figure 1-49c et Figure 1-49d). De plus, on remarque même l'apparition de la précipitation intragranulaire très fine pour les échantillons revenus pendant 12 heures et 72 heures avec une précipitation qui s'accroît quand la durée de revenu augmente (Figure 1-49c et Figure 1-49d).

Afin de compléter ces observations, des analyses MET ont été effectuées (Figure 1-50). À cette échelle, les observations révèlent la présence de dispersoïdes riches en manganèse (mis en évidence par une flèche noire sur la Figure 1-50b) avec une taille moyenne de 200 nm pour tous les échantillons. Ces précipités ont pour rôle de contrôler la recristallisation comme on peut le voir sur les Figure 1-50a et Figure 1-50d où les joints de grains ont stoppé leur progression au niveau de ces particules (repérées par des flèches blanches).

Après 1 heure de traitement de revenu à 190 °C, des changements significatifs de la microstructure sont observés par rapport à l'état T3 avec une fine précipitation intragranulaire (*Figure 1-50c*). Pour les échantillons traités à 190 °C pendant 12, 48, 72 et 168 heures, une précipitation dense sous forme d'aiguilles est observée à l'intérieur des grains (*Figure 1-50d*, *Figure 1-50e*, *Figure 1-50f* et *Figure 1-50g*). Ces précipités suivent les trois directions de la maille cubique de la matrice d'aluminium. Comme observé au MEG-FEG (*Figure 1-49c* et *Figure 1-49d*), les précipités intragranulaires sont de taille plus importante lorsque la durée de traitement de revenu augmente.

De plus, et comme présenté sur les clichés MEB-FEG en *Figure 1-49*, la présence de précipités intergranulaires est observée pour les échantillons ayant subi un traitement de revenu (*Figure 1-50b*, *Figure 1-50d*, *Figure 1-50e*, *Figure 1-50f* et *Figure 1-50g*). Tout d'abord de fins précipités espacés sont présents pour l'échantillon 190-1 (*Figure 1-50b*). Avec l'augmentation de la durée de revenu, ces précipités deviennent plus gros et forment une précipitation continue au niveau des joints de grains.

Enfin, les *Figure 1-50e*, *Figure 1-50f* et *Figure 1-50g* montrent clairement l'apparition de la zone dépourvue de précipités (PFZ) du fait de la précipitation intergranulaire importante et donc de la déplétion en cuivre et magnésium dans cette zone proche des joints de grains.



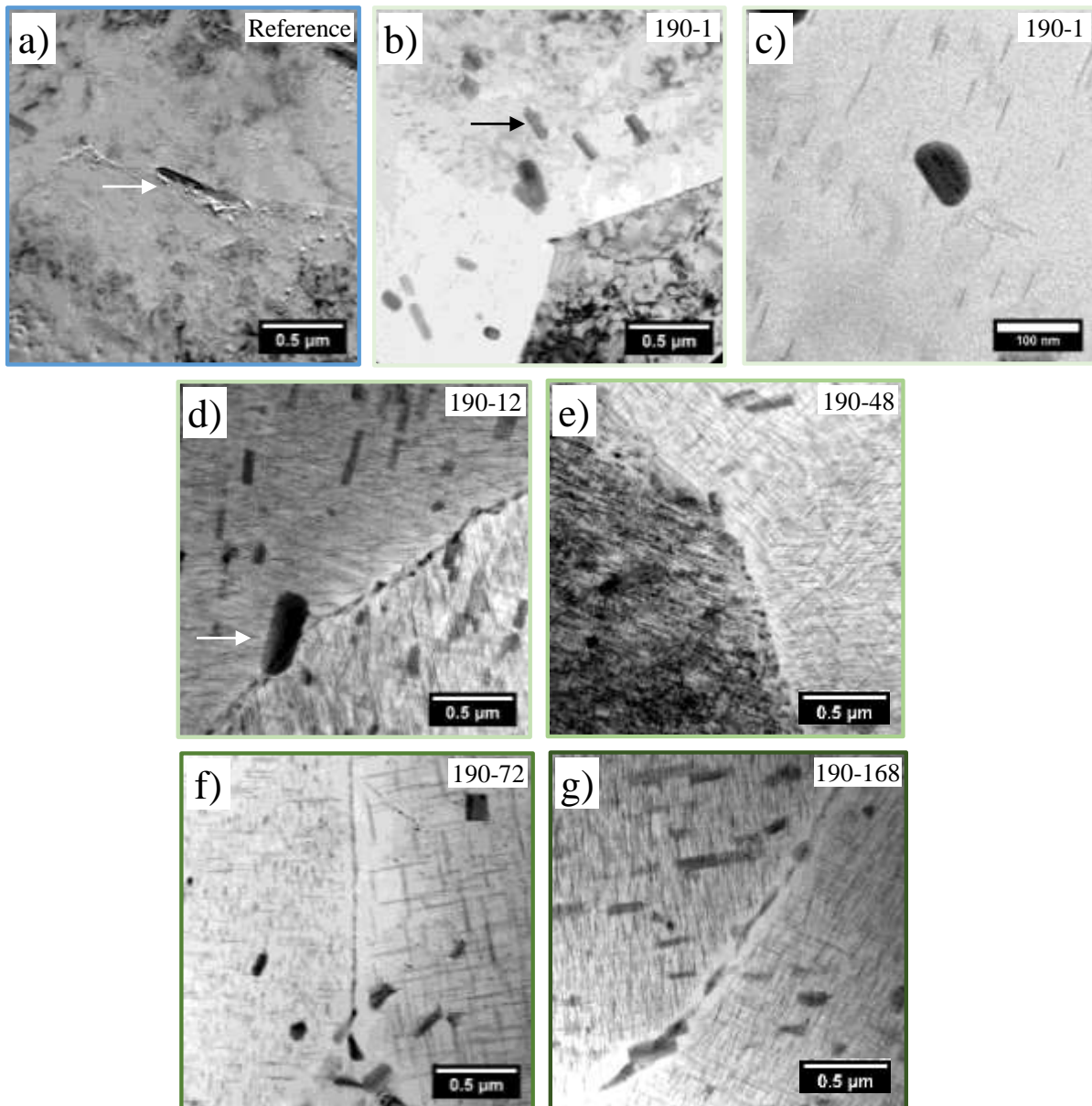


Figure 1-50 : Observations MET en champ clair de a) l'échantillon Référence (T3), ainsi que les échantillons revenus : b) 190-1, avec un zoom de cet échantillon en c), d) 190-12, e) 190-48, f) 190-72 et g) 190-168.

La Figure 1-51a montre un précipité intragranulaire, pour l'échantillon revenu à 190 °C pendant 12 heures, observé à l'aide d'un MET en mode haute résolution (HRTEM) ; la transformée de Fourier (FFT) correspondante est présentée en Figure 1-51b. En comparant les distances interplanaires mesurées sur la FFT avec la section de diffraction théorique réalisée sous CaRine (Figure 1-51e), les précipités intragranulaires ont été identifiés comme des précipités orthorhombiques à base centrée de phase  $S/S'-Al_2CuMg$  et appartenant au groupe d'espace  $Cmcm$  [28, 33, 105].

Le même type d'observation a été effectué sur un précipité intergranulaire en HRTEM (Figure 1-51c). La FFT correspondante (Figure 1-51d) a été comparée à la section de diffraction



théorique (*Figure 1-51e*). Comme pour les précipités intragranulaires, les précipités intergranulaires sont identifiés comme des précipités orthorhombiques à base centrée de phase  $S/S'-Al_2CuMg$  et appartenant au groupe d'espace  $Cmcm$  [106].

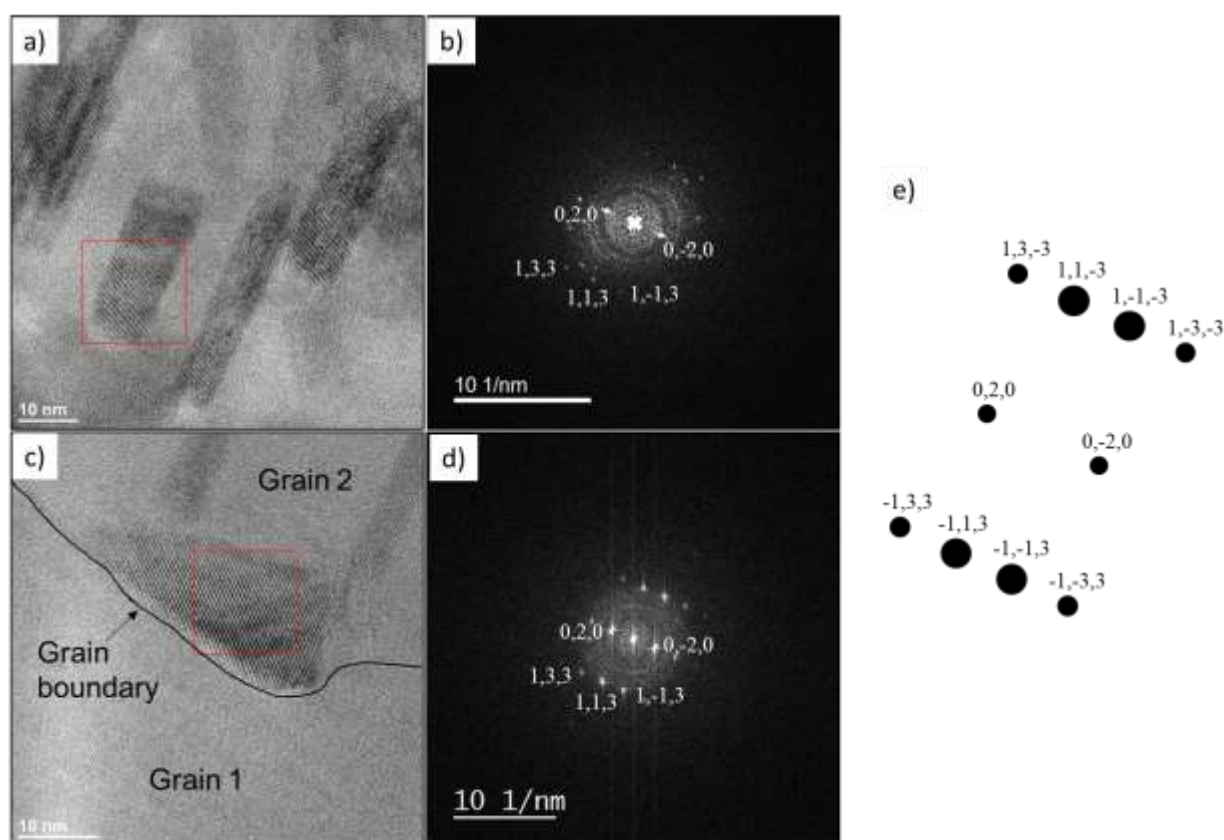


Figure 1-51 : a) Observations MET haute résolution (HRTEM) d'un précipité intragranulaire pour l'échantillon revenu 12 heures à 190 °C (190-12) et b) transformée de Fourier (FFT) correspondante. c) Observations HRTEM d'un précipité intergranulaire pour l'échantillon 190-12 et d) FFT correspondante. e) Comparaison pour les deux précipités avec la base de données du logiciel CaRine.

### 1.3. IMPACT DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

#### 1.3.1. ÉTUDE DE LA DURETÉ

##### 1.3.1.1. MESURES DE DURETÉ SELON LE PLAN D'ÉTUDE : TÔLE ÉPAISSE D'ALLIAGE 2024 T351

Les valeurs de dureté de la tôle épaisse sont reportées en *Figure 1-52*. La dureté mesurée sur le plan L/TL prélevé en surface est inférieure à celles des plans L/TL prélevés à cœur et TL/TC. En effet, lors de l'étape de mise en solution, une recristallisation est observée en surface diminuant ainsi la densité de dislocations. Ainsi, lors de l'indentation, les dislocations générées peuvent se déplacer plus facilement et en résulte une valeur de dureté plus faible en surface. Sur la totalité de l'épaisseur de la tôle, seule l'extrême surface est recristallisée ; de ce fait, les mesures de dureté

réalisées sur le plan TL/TC sont principalement représentatives du cœur de la tôle avec une valeur de dureté similaire à celle du plan L/TL prélevé à cœur.

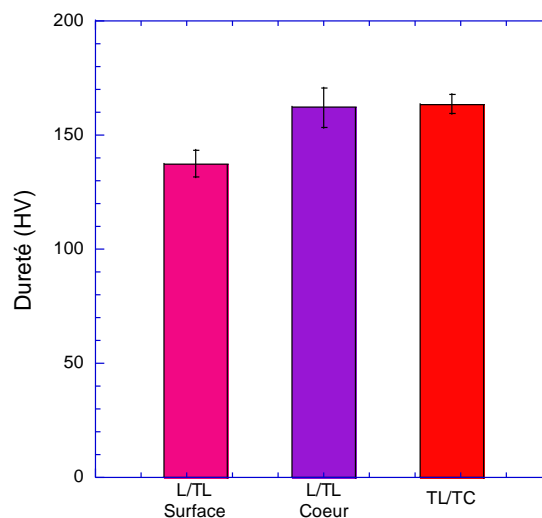


Figure 1-52 : Dureté en fonction du plan d'analyse d'une tôle épaisse AA2024 T351.

#### 1.3.1.2. ÉVOLUTION DE LA DURETÉ LORS DU DURCISSEMENT STRUCTURAL : TÔLE FINE AA2024 T3

Dans le cadre de cette thèse, deux traitements de durcissement ont été étudiés : le traitement de maturation à température ambiante (échantillons dits Remis en solution T4) et le traitement de revenu à 190 °C (échantillons dits Revenus T8). La *Figure 1-53a* présente l'évolution de la dureté après une mise en solution suivie d'une trempe sur la tôle fine d'alliage 2024 T3. Cette évolution est comparable à l'évolution décrite dans la littérature [49]. En effet lors du traitement de maturation, la décomposition de la solution solide d'aluminium sursaturée en éléments d'alliage mène à la formation de co-clusters riches en cuivre et magnésium ou zones GPB. Ces zones sont totalement cohérentes avec la matrice mais elles distordent tout de même le réseau cristallin de la solution solide adjacente. Ces distorsions sont des obstacles au mouvement des dislocations et vont ainsi mener à une augmentation de la dureté de l'alliage au cours du temps de maturation et ce jusqu'à la stabilisation de la microstructure [25, 28-30]. Les valeurs de dureté de l'échantillon Référence ne sont jamais atteintes car l'échantillon dit Remis en solution n'a pas subi d'écrouissage à la suite de la trempe à l'eau, contrairement à l'échantillon Référence.

La *Figure 1-53b* présente la dureté de trois échantillons revenus à 190 °C pendant 1, 12 et 72 heures. On note une augmentation de la dureté entre 1 heure et 12 heures de traitement de revenu qui peut être expliquée par la précipitation des phases durcissantes S et S'. Les précipités semi-cohérents déforment le réseau cristallin de la matrice d'aluminium voisine ce qui rend plus

difficile le mouvement des dislocations. Pour les précipités les moins cohérents, qui possèdent leur propre réseau cristallin, de nouvelles interfaces apparaissent. Le franchissement de ces interfaces par les dislocations est plus difficile et on observe ainsi un durcissement de l'alliage. Pour des traitements de revenu à 190 °C plus longs, une diminution des valeurs de dureté est notée. En effet, pour les états sur-revenus, la croissance des précipités induit un changement de mécanisme de franchissement des précipités par les dislocations. À partir d'un rayon critique, les précipités sont contournés (mécanisme d'Orowan), ce mécanisme étant moins coûteux en énergie pour les dislocations : on assiste à un adoucissement de l'alliage.

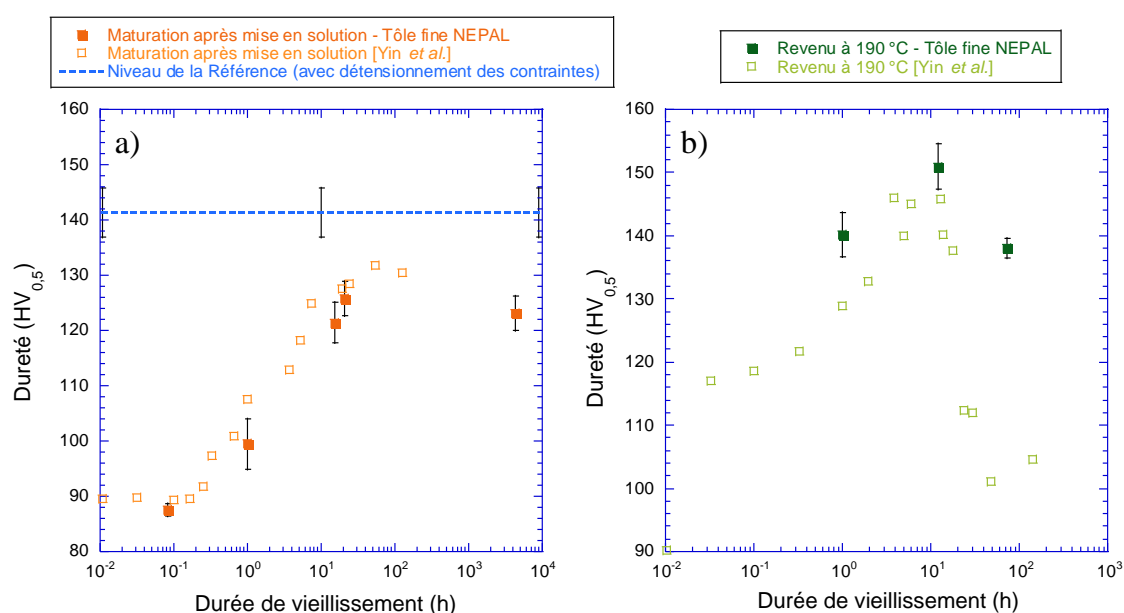


Figure 1-53 : Évolution de la dureté a) en fonction de la durée de maturation et b) en fonction de la durée de revenu à 190 °C. Les traitements ont été réalisés à partir de la tôle 2024 T3. Les valeurs sont comparées à la littérature [49].

### 1.3.2. ÉVOLUTION DU COMPORTEMENT EN TRACTION

Pour les différents échantillons étudiés dans ce projet, on note un comportement en traction similaire. En effet, comme le montre la Figure 1-54a, une très légère striction de l'éprouvette, caractérisée par une réduction de la section, apparaît proche de la zone de rupture. De plus, les éprouvettes présentent des lèvres de cisaillement orientées à 45° par rapport à la direction de sollicitation. Les observations des faciès de rupture au MEB (Figure 1-54b et Figure 1-54c) mettent en évidence le fait que la rupture est ductile. En effet, on retrouve des cupules, preuves de l'écoulement de la matrice d'aluminium autour des précipités/inclusions mis(es) en évidence en mode électrons rétrodiffusés en Figure 1-54c [44, 45].

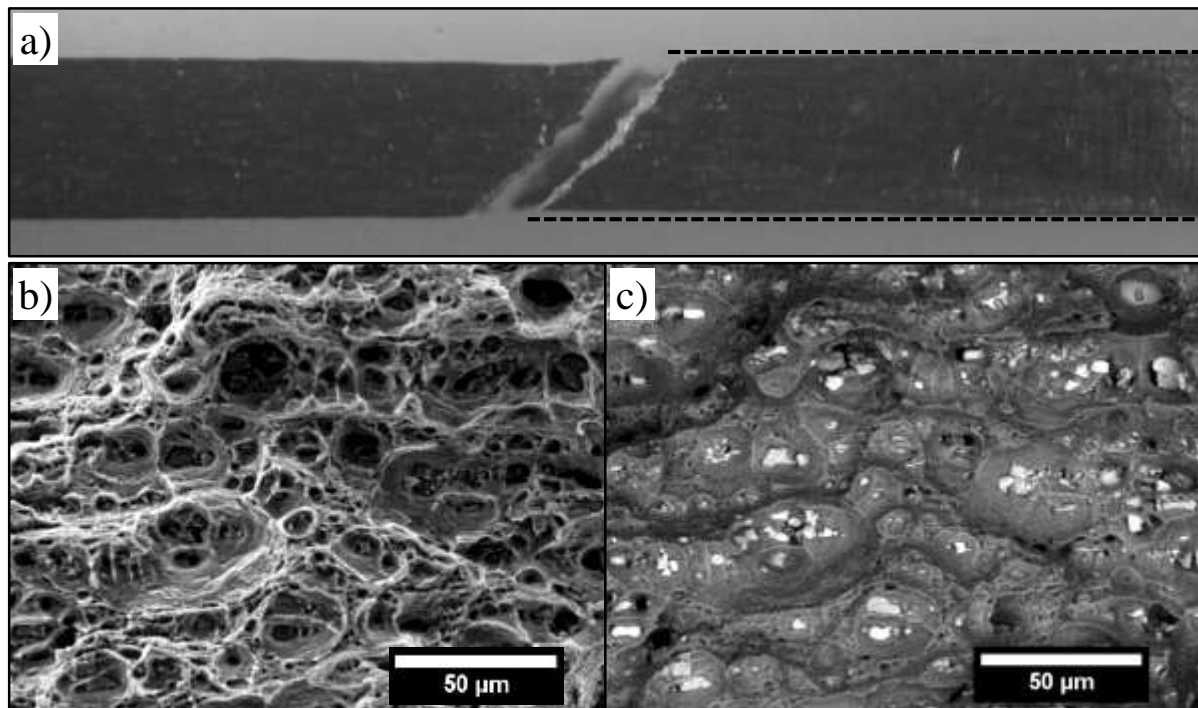


Figure 1-54 : Éprouvette d'aluminium 2024 T3 après un essai de traction à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . a) Observation du fût de l'éprouvette. Observation du faciès de rupture au MEB a) en électrons secondaires (topographie) et b) en électrons rétrodiffusés (contraste chimique).

#### 1.3.2.1. COMPORTEMENT EN FONCTION DU PLAN D'ANALYSE (TÔLE ÉPAISSE 2024 T351)

La Figure 1-55 présente les résultats de traction effectués sur différents plans de la tôle épaisse d'alliage d'aluminium. Les valeurs caractéristiques obtenues à partir de ces courbes de traction sont regroupées dans le *Tableau 1-11*.

Tableau 1-11 : Caractéristiques mécaniques de la tôle épaisse en fonction du plan d'analyse.

Plan	$R_t$ (GPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A_0$ (%)
L/TL Surface	$69,5 \pm 2,2$	$370 \pm 2$	$557 \pm 8$	$15,6 \pm 1,5$
L/TL Cœur	$73,3 \pm 1,2$	$391 \pm 2$	$585 \pm 3$	$15,4 \pm 0,1$
TL/TC	$66,3 \pm 2,8$	$332 \pm 5$	$496 \pm 16$	$7,3 \pm 1,8$

Le comportement en traction des éprouvettes prélevées sur le plan L/TL en surface ou au cœur de la tôle est présenté en Figure 1-55a. Comme expliqué précédemment, la taille de grain est différente en surface et en cœur de tôle du fait d'un processus de recristallisation en surface lors de l'étape de mise en solution. Par exemple, et selon les conditions de laminage, ce gradient de taille de grains peut être présent sur 4 mm en partant de la surface de la tôle [94]. Les éprouvettes, d'épaisseur 2 mm, ne présentent donc pas la même taille de grains en relation avec l'état de recristallisation selon qu'elles aient été prélevées en surface ou au cœur de la tôle. Ce paramètre

a deux effets sur le comportement mécanique : du fait de la recristallisation, la densité de dislocations est inférieure en surface ce qui a tendance à augmenter la valeur de la déformation à la rupture ; à l'opposé, les grains plus petits vont bloquer plus rapidement l'avancée des dislocations et ainsi diminuer l'allongement à rupture. C'est pourquoi les valeurs de déformation à la rupture sont finalement proches pour les deux échantillons. Enfin, la valeur moyenne de la dureté à cœur du plan L/TL est plus élevée que celle de la surface du plan L/TL ce qui est conforme au fait que la limite d'élasticité de l'éprouvette prélevée à cœur soit supérieure à celle de l'éprouvette prélevée en surface de la tôle.

Les plans L/TL et TL/TC sont comparés en *Figure 1-55b*. Comme indiqué dans le *Tableau 1-11*, l'allongement à rupture est plus faible pour le plan TL/TC. Cette différence d'allongement rend compte de plusieurs facteurs microstructuraux. Tout d'abord, la taille de grains dans le plan TL/TC est inférieure à celle du plan L/TL permettant une moins grande mobilité des dislocations qui se traduit par une moins grande déformation plastique sur le plan travers. Le second facteur microstructural est la répartition des précipités intermétalliques grossiers au sein de l'alliage. En effet, ces précipités sont allongés et alignés selon la direction de laminage ce qui crée un chemin de propagation de fissures préférentiel. Dans le cas du plan L/TL, cette direction particulière est parallèle à la direction de traction alors que, dans le cas du plan TL/TC, elle est perpendiculaire à la direction de traction. On comprend ainsi que la fissure se propagera plus facilement dans le cas du plan TL/TC et ainsi que la rupture surviendra plus rapidement.

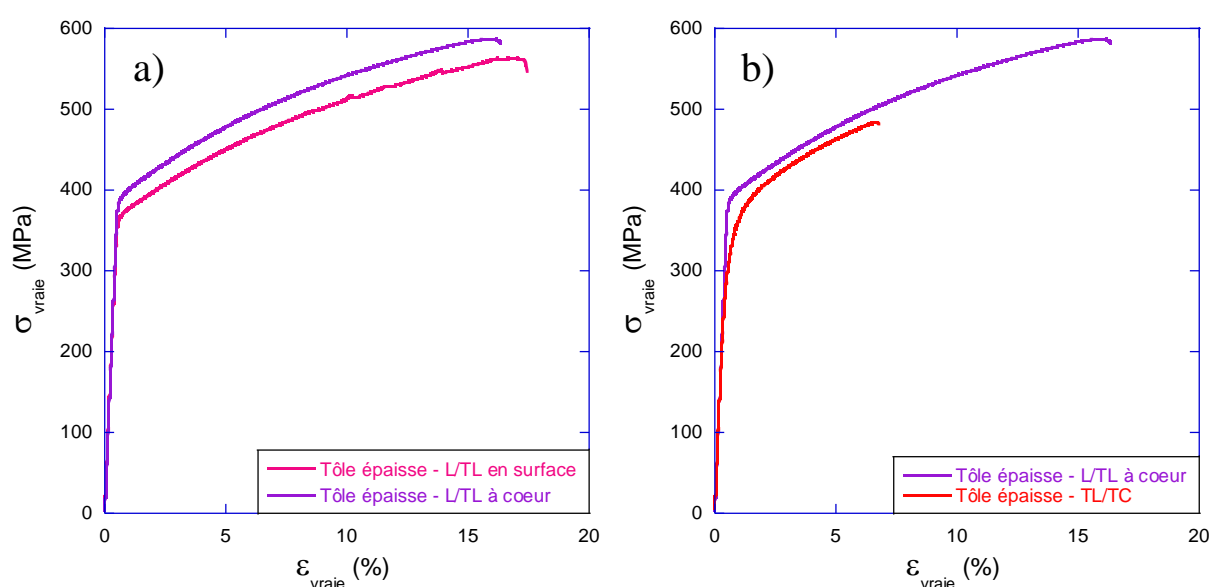


Figure 1-55 : Essais de traction à  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  - Influence a) de la profondeur de prélèvement et b) du plan d'analyse (tôle épaisse).

### 1.3.2.2. COMPORTEMENT EN TRACTION EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA TÔLE (T3 vs T351)

Afin de comparer le comportement mécanique de la tôle fine et de la tôle épaisse, les essais ont été effectués sur le même plan vis-à-vis du laminage : le plan L/TL (seul plan accessible pour la tôle fine). Les courbes de traction sont représentées en *Figure 1-56* et les valeurs caractéristiques sont regroupées dans le *Tableau 1-12*.

*Tableau 1-12 : Caractéristiques mécaniques en fonction de l'épaisseur de la tôle.*

État métallurgique	$R_t$ (GPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A_{\%}$ (%)
AA2024 T3	$74,4 \pm 4,0$	$383 \pm 3$	$572 \pm 11$	$15,8 \pm 1,6$
AA2024 T351 Surface	$69,5 \pm 2,2$	$370 \pm 2$	$557 \pm 8$	$15,6 \pm 1,5$

Le premier point à observer est la limite d'élasticité qui est proche pour les deux échantillons. Cette similarité peut être mise en relation avec les valeurs de dureté qui sont semblables : 141 HV pour la tôle fine et 137 HV pour la surface de la tôle épaisse. Cependant, la tôle fine est dans un état de recristallisation plus avancé avec des grains plus petits et présente donc une densité de dislocations moins importante que la surface de la tôle épaisse. La capacité d'écrouissage est de ce fait plus importante car peu de dislocations bloquent l'avancée de celles générées lors de l'essai de traction et on note des valeurs de contraintes supérieures pour la tôle fine pour une déformation donnée. Les allongements à rupture sont eux aussi proches pour les deux échantillons. En effet, la tôle fine comporte une densité de dislocations plus faible que la tôle épaisse mais présente une taille de grains plus petite. Ces deux facteurs ont des impacts inverses sur la mobilité des dislocations et mènent donc à une valeur de déformation à rupture similaire pour les deux échantillons.

Enfin, les deux tôles étant étudiées dans le même plan, l'alignement des précipités intermétalliques grossiers est donc identique et parallèle à la direction de traction. De plus, les deux tôles sont dans des états métallurgiques similaires et comportent donc toutes les deux des microstructures assez proches expliquant ainsi leur comportement mécanique similaire.

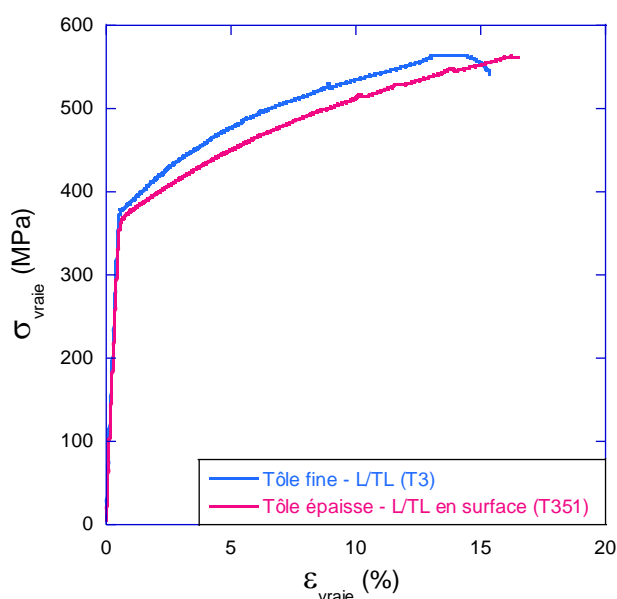


Figure 1-56 : Essais de traction - Influence de l'épaisseur de la tôle (comparaison tôle fine/tôle épaisse).

### 1.3.2.3. INFLUENCE DE LA MATURATION / MISE EN SOLUTION (T3 VS T4)

Le but est de comparer ici le comportement mécanique de la tôle fine en fonction des traitements de durcissement structural effectués. L'échantillon Référence (T3) a subi une mise en solution, une trempe, un détensionnement des contraintes et un long temps de maturation à température ambiante. L'échantillon Remis en solution (T4) a quant à lui subi, à partir de l'état T3, une mise en solution, une trempe et une maturation à température ambiante d'au moins 4 jours. Le comportement en traction de ces deux états métallurgiques est représenté sur la *Figure 1-57* et les valeurs caractéristiques de leur comportement mécanique sont regroupées dans le *Tableau 1-13*.

Tableau 1-13 : Influence de la mise en solution sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024.

État métallurgique	$R_t$ (GPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A\%$
AA2024 T3	$74,4 \pm 4,0$	$383 \pm 3$	$572 \pm 11$	$15,8 \pm 1,6$
AA2024 T3 [107]		345	485	17
AA2024 T4	$69,6 \pm 2,1$	$304 \pm 9$	$559 \pm 16$	$18,1 \pm 1,3$
AA2024 T4 [107]		325	470	20

L'état métallurgique T4 possède une limite d'élasticité plus faible que l'état T3 ce qui peut être relié à la diminution de la dureté pour l'échantillon Remis en solution T4 (123 HV) par rapport à l'échantillon Référence T3 (141 HV). Lors de l'étape de détensionnement des contraintes, des dislocations sont introduites dans le matériau. Ces dislocations ont deux effets : tout d'abord, elles bloquent l'avancée des nouvelles dislocations générées lors de l'essai de traction et elles favorisent

la germination des zones GPB. Ainsi, l'échantillon à l'état T3 possède une densité de dislocations et de zones GPB plus importante et voit sa limite d'élasticité augmenter par rapport à l'échantillon à l'état T4. Du fait d'une résistance mécanique supérieure, on note une diminution de l'allongement à rupture pour l'échantillon Référence. Kaufman présente les propriétés mécaniques de différents alliages, pour différents états métallurgiques. Son étude montre aussi une augmentation de la résistance mécanique pour l'état métallurgique T3 par rapport à l'état T4 ce qui induit une diminution de l'allongement à rupture (valeurs reportées dans le *Tableau 1-13*) [107].

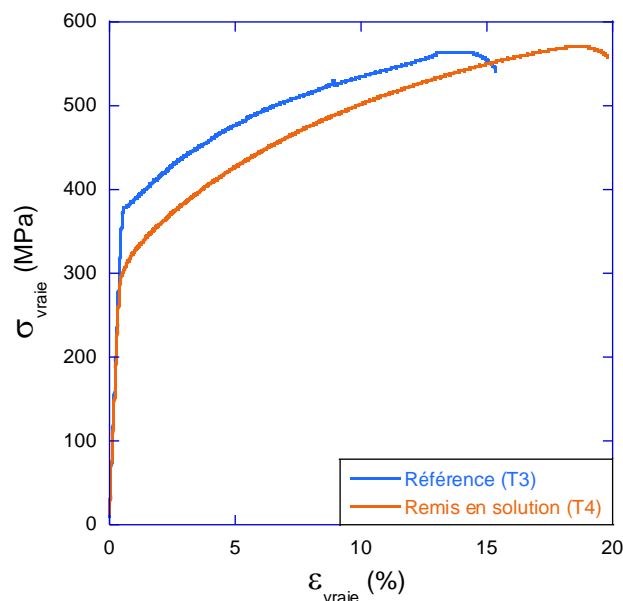


Figure 1-57 : Essais de traction - Influence de la remise en solution (comparaison des états métallurgiques T3 et T4).

#### 1.3.2.4. INFLUENCE DU REVENU AU PIC À 190 °C (T3 VS T8)

Comme étudié précédemment, le traitement de revenu modifie la microstructure des alliages à durcissement structural afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. La comparaison entre l'échantillon Référence et l'échantillon Revenu à 190 °C pendant 12 heures est présentée en *Figure 1-58* et leurs caractéristiques mécaniques sont reportées dans le *Tableau 1-14*.

Tableau 1-14 : Influence du revenu sur les caractéristiques mécaniques.

État métallurgique	$R_t$ (GPa)	$Rp_{0,2}$ (MPa)	$R_m$ (MPa)	$A\%$ (%)
AA2024 T3	$74,4 \pm 4,0$	$383 \pm 3$	$572 \pm 11$	$15,8 \pm 1,6$
AA2024 T3 [107]		345	485	17
AA2024 T8	$70,6 \pm 1,3$	$454 \pm 5$	$515 \pm 5$	$7,3 \pm 0,1$
AA2024 T8 [107]		450	485	8



Du fait de la présence de précipités durcissants intragranulaires à l'issue du traitement de revenu, une augmentation de la limite d'élasticité est observée ainsi qu'une diminution de l'allongement à rupture pour l'échantillon Revenu au pic de dureté par rapport à l'échantillon Référence. La précipitation de la phase durcissante va rendre plus difficile le mouvement des dislocations ce qui explique l'augmentation des propriétés mécaniques de l'échantillon à l'état métallurgique T8. Le module de Young ne semble logiquement pas être impacté par le traitement de revenu (*Tableau 1-14*). Lors d'une autre étude, Radutoiu n'a pas observé de modification du module de Young entre l'échantillon à l'état métallurgique T351 et les échantillons ayant subi différents traitements de sur-revenu à 150, 175 et 190 °C [89].

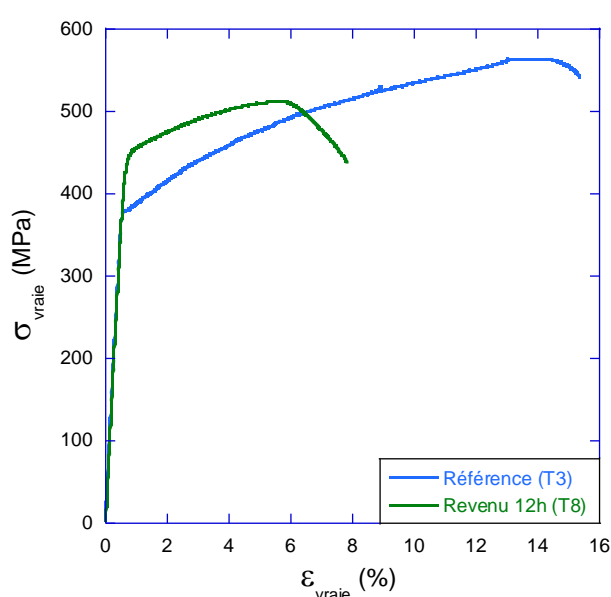


Figure 1-58 : Essais de traction - Influence du revenu (comparaison des états métallurgiques T3 et T8).

Davis et Alexopoulos ont tous les deux étudié le comportement mécanique d'un alliage d'aluminium 2024 après différentes durées de traitement de revenu (courbe noire présentée en *Figure 1-59*). Ainsi, ils observent une augmentation de la limite d'élasticité dès 1 heure de traitement de revenu. Cette augmentation rend compte de la précipitation des phases durcissantes  $S/S'$ - $\text{Al}_2\text{CuMg}$  qui vont gêner le mouvement des dislocations et donc augmenter la résistance mécanique. La limite d'élasticité continue d'augmenter jusqu'à environ 10 heures de traitement de revenu à 190 °C. Du fait de l'augmentation de la résistance mécanique de l'alliage, une diminution de l'allongement à rupture est observée. Pour des durées de traitement de revenu supérieures, la limite d'élasticité diminue et l'allongement à rupture se stabilise. À partir de 12 heures de revenu, les précipités cessent de germer et coalescent pour former des précipités plus gros et moins nombreux. Ainsi, le mécanisme de cisaillement des précipités par les dislocations laisse place au mécanisme de contournement et amène ainsi à un adoucissement de l'alliage [108, 109]. Les

valeurs obtenues dans le cadre de ces travaux de thèse (en bleu pour l'échantillon Référence et en vert pour l'échantillon Revenu - 12h) ont été comparées aux données de la littérature (courbe noire) en *Figure 1-59*.

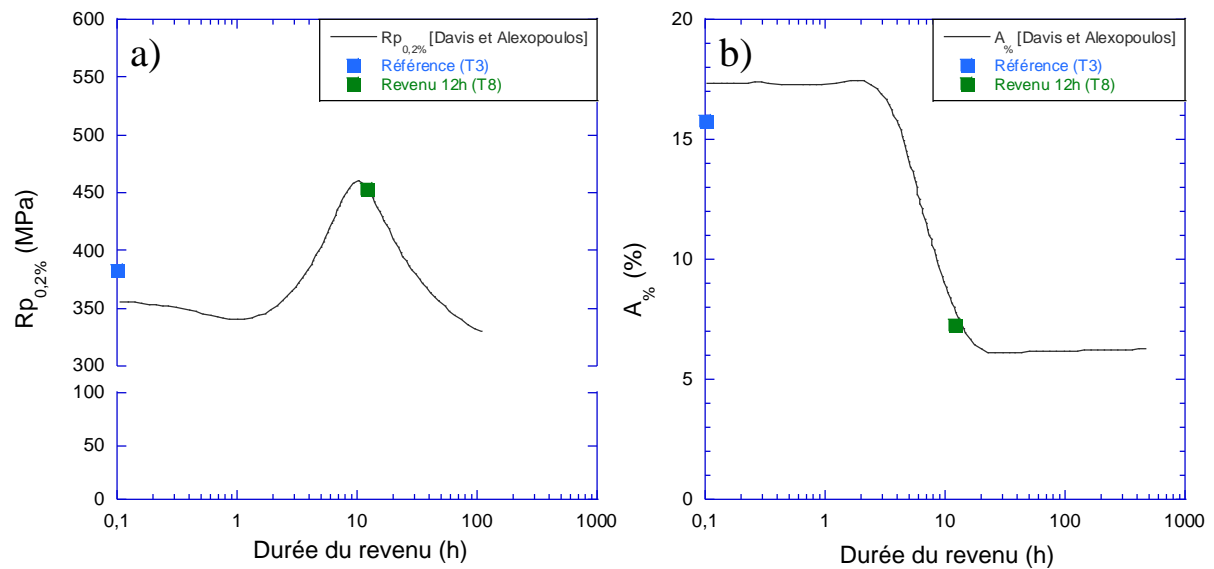


Figure 1-59 : Évolution de deux caractéristiques mécaniques en fonction de la durée de revenu à 190 °C pour l'alliage d'aluminium 2024 T3 : a)  $R_{p_{0.2\%}}$  et b)  $A_{\%}$ . Comparaison des données expérimentales avec la littérature [108, 109].

#### I.4. CONCLUSION

Dans cette partie, la microstructure et le comportement mécanique de l'alliage d'aluminium 2024 ont été étudiés pour différents états métallurgiques et différentes épaisseurs de tôle.

L'étude de la taille de grains et des particules intermétalliques grossières, issues de la solidification, met en évidence l'influence des étapes de laminage. En effet, pour une tôle fine, laminée à chaud puis à froid, une diminution de la taille de grains et de la taille des particules intermétalliques grossières est notée en accord avec la littérature. La composition des précipités intermétalliques grossiers est similaire pour tous les échantillons étudiés et ceux-ci peuvent être réparties en deux familles : les précipités de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg et les précipités de type Al-Cu-Mn-Fe. La présence de dispersoïdes est remarquée pour tous les échantillons : ces particules permettent de contrôler la taille de grains et, comme pour les particules intermétalliques grossières, ne pourront pas être dissoutes lors des traitements de durcissement structuraux. À une échelle plus fine, l'influence du traitement de durcissement structural sur la précipitation durcissante a été étudiée. Les échantillons ayant subi une mise en solution ne présente pas de modification de la microstructure dans le volume par rapport à l'échantillon de Référence détensionné et mûré à température ambiante aux échelles étudiées. Le traitement de revenu permet dans un premier temps la précipitation intergranulaire de la phase S-Al<sub>2</sub>CuMg puis la précipitation des phases durcissantes métastables à l'intérieur des grains.

Le comportement mécanique des différents échantillons est directement relié à la microstructure de ces derniers. En effet, pour les états mûrés à température ambiante, la taille de grains mais aussi la densité de dislocations présentes initialement, qui diffère selon la présence ou non de l'étape de détensionnement des contraintes, impactent directement le comportement mécanique de l'alliage. Pour les états revenus à 190 °C, la précipitation intragranulaire importante diminue la mobilité des dislocations et mène à une diminution de l'allongement à rupture.

## II. COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX NUS

### II.1. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE 2024 MATURE

#### II.1.1. SENSIBILITÉ À LA CORROSION LOCALISÉE

Lorsqu'on réalise un balayage anodique sur les échantillons d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3 immergés en milieu sulfate contenant des ions chlorures, deux mécanismes de corrosion localisée sont observés : la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire comme le présente la *Figure 1-60a*. Les deux types de corrosion endommagent le matériau en profondeur comme le montre l'observation en coupe des défauts de corrosion (*Figure 1-60b*). Les mêmes résultats sont obtenus pour la tôle épaisse (alliage 2024 T351).

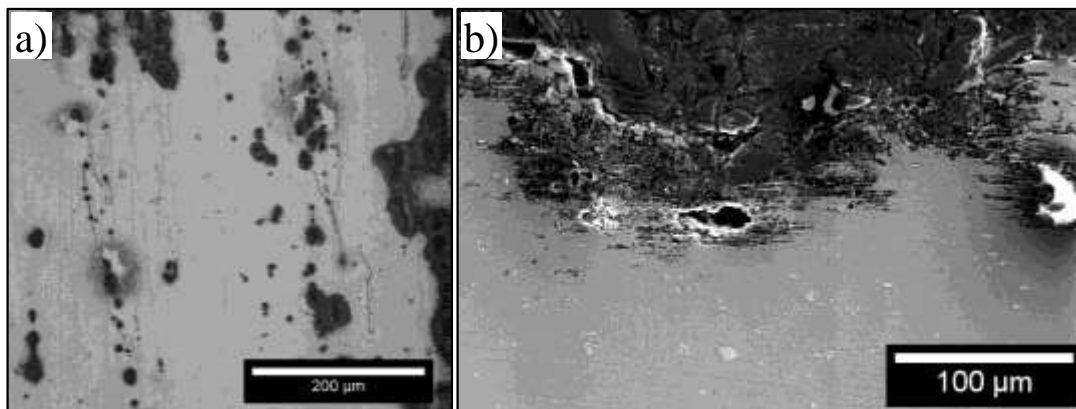
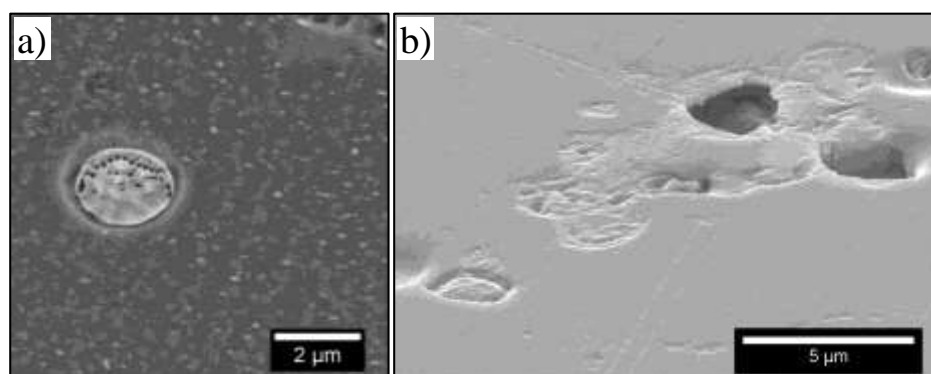


Figure 1-60 : Endommagement en corrosion après un balayage anodique dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-1}$  M +  $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  M de l'alliage 2024 T3 a) Observation de la surface au MO et b) Observation en coupe au MEB.

Plus localement, on note différents types de corrosion en fonction des précipités intermétalliques grossiers présents. Comme indiqué précédemment, du point de vue de la corrosion, les particules grossières peuvent être regroupées en deux familles : les précipités de phase  $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$  et les précipités de type  $\text{Al-Cu-Mn-Fe}$ . La *Figure 1-61a* présente un précipité de phase  $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ . La présence de cavités dans ce précipité rend compte de la dissolution préférentielle d'un des éléments d'alliage. En effet, le magnésium qui possède un potentiel de corrosion inférieur à ceux de l'aluminium et du cuivre, va être oxydé préférentiellement dans les premiers temps de la corrosion par piqûres. Ce mécanisme se retrouve aussi dans le mécanisme de corrosion intergranulaire mais au niveau des précipités se trouvant au niveau des joints de grains. Une fois le magnésium oxydé, le précipité voit son potentiel de corrosion s'ennoblir. Ainsi, la matrice adjacente est corrodée, le précipité jouant le rôle de cathode pour la réduction de l'oxygène [110]. La dissolution de la matrice autour du précipité riche en cuivre est visible en

*Figure 1-61a.* La deuxième famille de précipités (Al-Cu-Mn-Fe) présente un potentiel de corrosion plus noble que celui de la matrice ; ainsi, on observe directement la dissolution de cette dernière autour des particules grossières (*Figure 1-61b*).



*Figure 1-61 : a) Corrosion au niveau d'un précipité de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg et b) corrosion au niveau d'un précipité de type Al-Cu-Mn-Fe (échantillon tilté).*

## II.1.2. COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE À L'ÉTAT MATURÉ

### II.1.2.1. INFLUENCE DE LA PROFONDEUR DE PRÉLÈVEMENT (TÔLE ÉPAISSE À L'ÉTAT T351)

Lors de l'étude de la microstructure, il a été noté une différence de taille de grains entre le cœur et la surface de la tôle épaisse (plan L/TL) due à un écrouissage lors de l'étape de laminage à chaud. Le comportement électrochimique de la tôle épaisse selon ces deux profondeurs d'analyse a été étudié en milieu NaCl 0,5 M ; les résultats sont présentés en *Figure 1-62*. Dans les conditions de l'étude et du fait d'un même état métallurgique (T351), le comportement en corrosion est similaire entre le cœur et la surface de la tôle épaisse.

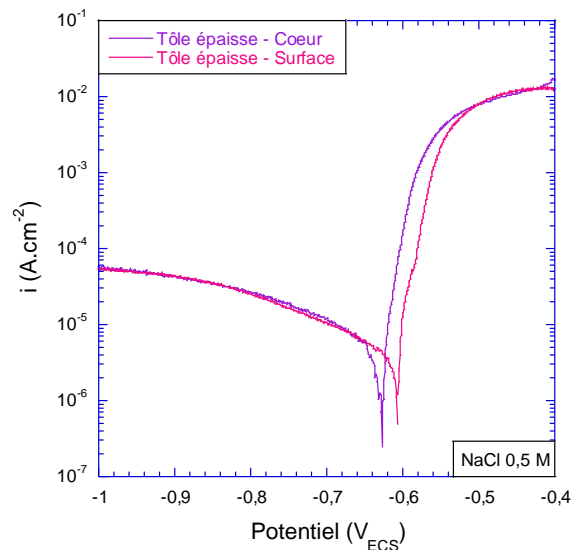


Figure 1-62 : Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 T351 (tôle épaisse de 60 mm d'épaisseur) en fonction de la profondeur d'analyse. Les expériences ont été menées sur le plan L/TL dans une solution de NaCl 0,5 M.

#### II.1.2.2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA TÔLE (T3 VS T351)

L'étude porte ici sur l'influence de l'épaisseur de la tôle sur le comportement électrochimique. L'étude microstructurale a mis en évidence la présence de précipités intergranulaires pour les deux tôles d'alliage 2024, avec toutefois des différences en termes de densités de précipités notamment. On note aussi une différence au niveau de la taille des grains. En effet, du fait d'une étape de laminage supplémentaire pour la tôle fine, la microstructure initialement fibrée recristallise lors de la mise en solution. Pour cette étude, la tôle épaisse et la tôle fine sont analysées sur le plan L/TL en surface dans une solution de NaCl 0,5 M ; les courbes de polarisation sont présentées en Figure 1-63. Dans ces conditions, peu de différences sont observées entre les deux matériaux même si les densités de courant cathodiques et anodiques sont très légèrement supérieures pour la tôle fine, en particulier pour la branche cathodique. Le tracé des courbes de polarisation exprime le comportement global de l'alliage. Or les deux tôles possèdent des compositions proches et un état de précipitation assez similaire. Cependant, lors de l'étape supplémentaire de laminage pour la tôle fine, les précipités intermétalliques grossiers sont fragmentés et étalés selon la direction de laminage. Ainsi, plus de sites responsables de la corrosion par piqûres sont disponibles ce qui peut expliquer les densités de courant très légèrement supérieures pour la tôle laminée à froid, ces différences restant toutefois très faibles.

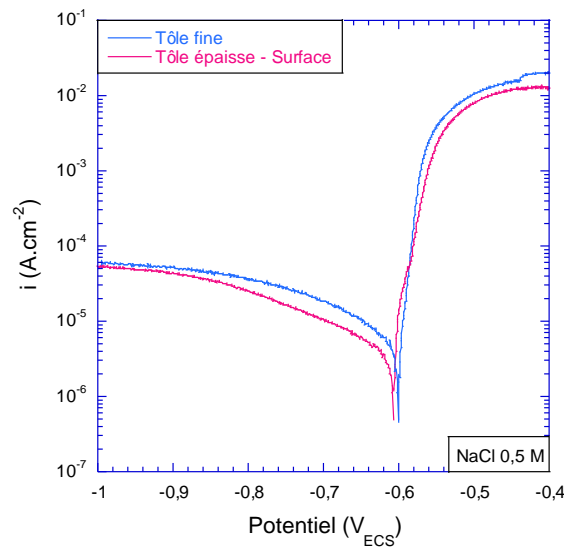


Figure 1-63 : Courbes de polarisation pour deux nuances de l' alliage d'aluminium 2024. Étude comparative pour deux épaisseurs de tôles (60 mm et 3 mm). Les expériences ont été menées sur le plan L/TL en surface dans NaCl 0,5 M.

## II.2. IMPACT D'UNE REMISE EN SOLUTION SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION

Un traitement de mise en solution sur un échantillon mûré permet de remettre le cuivre, précipité sous forme de zones GPB, en solution dans le réseau de l'aluminium. Cependant, après la mise en solution, l'échantillon est stocké 4 jours pour permettre une nouvelle précipitation de ces zones GPB. Ainsi, comme cela a été montré précédemment, les microstructures entre les deux états sont similaires. Néanmoins, un autre effet de la mise en solution est à prendre en compte : lors du traitement thermique, l'échantillon est maintenu à 494 °C durant 40 minutes dans une étuve sous air du laboratoire. Ainsi, une couche d'oxyde se développe en surface du métal par phénomène d'oxydation sous l'effet de la température. Il est possible que cette couche d'oxyde entraîne un appauvrissement en magnésium du métal sous-jacent.

La comparaison des courbes de polarisation pour les états métallurgiques de Référence T3 et Remis en solution T4 tracées en milieu sulfate contenant des ions chlorures (*Figure 1-64*) montre une modification du potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ) avec l'apparition d'un large domaine passif pour l'échantillon 2024 T4. Ce domaine de passivité rend compte de la croissance de la couche d'oxyde qui protège le métal des phénomènes de corrosion. Ainsi, à son potentiel de corrosion, l'échantillon remis en solution n'est plus sensible à la corrosion localisée. Cependant, du fait de microstructures similaires pour les deux échantillons, le potentiel de rupture (à environ -0,4  $V_{\text{ECS}}$ ) qui correspond à l'amorçage de la corrosion localisée, est proche pour les deux échantillons.

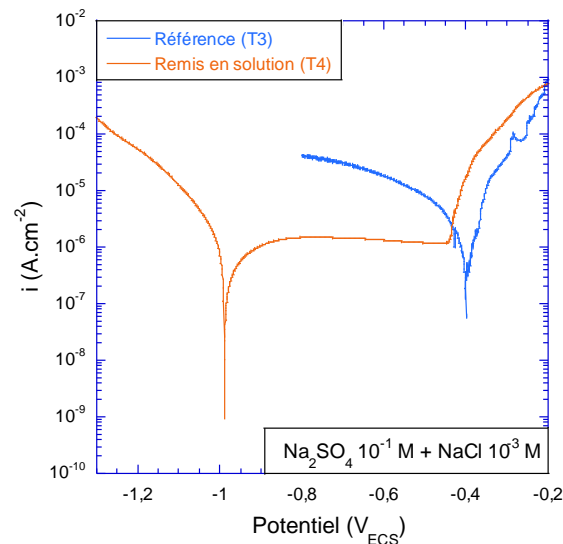


Figure 1-64 : Courbes de polarisation pour la tôle fine laminée à froid. Comparaison entre l'échantillon Remis en solution (T4) et l'échantillon de Référence T3. Les courbes ont été tracées à  $0,07 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ .

## II.3. IMPACT DU REVENU SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION

### II.3.1. INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE

La Figure 1-65a présente les suivis d'OCP pour l'échantillon de Référence (T3) et pour les échantillons vieillies 1 heure, 12 heures et 72 heures à  $190^\circ\text{C}$  en milieu sulfate contenant des ions chlorures. Les échantillons ont été immergés pendant 90 minutes dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  et le potentiel de corrosion est calculé sur les 30 dernières minutes de l'expérience ; les valeurs sont reportées sur la Figure 1-65b en fonction de la durée de traitement de revenu. Une diminution de la valeur du potentiel de corrosion est observée avec l'augmentation de la durée du revenu. Tout d'abord, une première diminution forte du potentiel de corrosion (chute de 82 mV) est notée après 1 heure à  $190^\circ\text{C}$  ; elle peut être reliée à la fine précipitation intragranulaire présentée dans le chapitre précédent. En effet, cette précipitation appauvrit la solution solide d'aluminium en cuivre ce qui la rend moins noble. Ensuite, une seconde diminution moins importante de  $E_{\text{corr}}$  (environ 30 mV) est remarquée pour les échantillons vieillies pendant 12 heures et 72 heures. Pour ces deux échantillons, une précipitation intergranulaire continue et une dense précipitation à l'intérieur des grains ont été observées. Cette précipitation mène à une nouvelle déplétion en cuivre dans la matrice d'aluminium. Enfin, il faut noter que la croissance des précipités (intra et intergranulaires) ne semble pas influencer sur le potentiel de corrosion, qui est similaire après 12 heures et 72 heures de revenu.



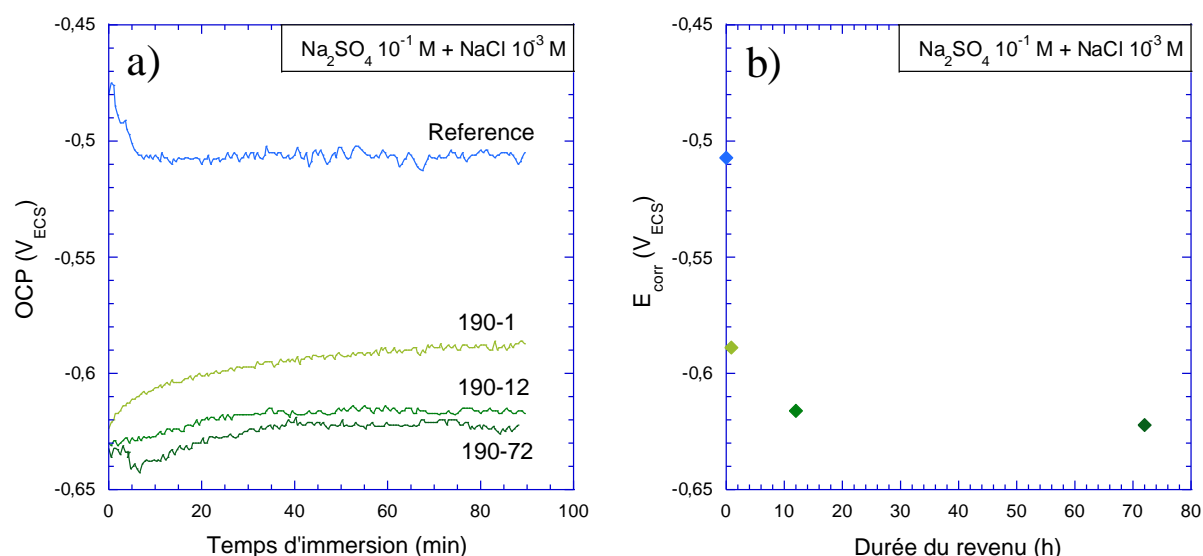


Figure 1-65 : a) Suivi du potentiel de circuit ouvert pour la Référence, et les échantillons 190-1, 190-12 et 190-72. b) Comparaison des potentiels de corrosion en fonction de la durée de traitement de revenu à 190 °C. Les expériences ont été menées dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ .

Le potentiel de corrosion traduit le comportement global de l'alliage. La phase qui représente la plus grande surface des matériaux étudiés est la solution solide d'aluminium. Donc le potentiel de corrosion mesuré dépend essentiellement de la concentration en éléments d'alliage dans cette phase, et plus particulièrement du taux de cuivre qu'elle contient, le cuivre étant un élément qui, en solution solide, conduit à une augmentation du potentiel de corrosion [84, 85, 111]. En effet, le *Tableau 1-15* présente les valeurs extraites de la littérature du potentiel de corrosion de l'aluminium en fonction du taux de cuivre qu'il contient. Le potentiel de corrosion de la matrice d'aluminium devient plus négatif lorsque le taux de cuivre en solution solide diminue [62]. De ce fait, plus le cuivre sera sous forme de précipités, ou plus la solution solide d'aluminium sera appauvrie en cuivre et plus son potentiel de corrosion sera négatif.

Tableau 1-15 : Valeurs de  $E_{\text{corr}}$  dans  $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$  extraites de la littérature [62].

Phase	$E_{\text{corr}} (V/\text{SCE})$
Al – 4% <sub>Cu</sub>	-0.750
Al – 2% <sub>Cu</sub>	-0.813
$\text{Al}_2\text{CuMg}$ (S-phase)	-0.956
$\text{Al}_2\text{Cu}$ ( $\theta$ -phase)	-0.592

La *Figure 1-66* présente les courbes de polarisation des quatre échantillons testés en milieu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ . Les courbes ont une allure générale similaire ; cependant, quelques changements sont à noter après vieillissement à 190 °C. On note tout d'abord la présence d'un plateau dans le domaine cathodique correspondant à la réduction de l'oxygène contrôlée par un

processus de diffusion. Les densités de courant sur ce palier sont similaires pour les différents échantillons vieillis et supérieures à celles mesurées pour l'état de Référence. Pour tous les échantillons, un seul potentiel de rupture est observé, correspondant au potentiel de corrosion. Comme présenté précédemment (*Figure 1-65*), on note une diminution de la valeur de  $E_{\text{corr}}$  avec l'augmentation de la durée de traitement de revenu. Enfin, une forte augmentation de la densité de courant au potentiel de corrosion est notée pour les quatre échantillons. Cette forte augmentation de la densité de courant montre que les échantillons sont sensibles à la corrosion dès leur potentiel de corrosion. Pour des valeurs de potentiel plus anodiques, on retrouve un comportement proche pour tous les échantillons. Comme pour la partie cathodique, les densités de courants des échantillons vieillis sont légèrement supérieures à celle de l'échantillon Référence.

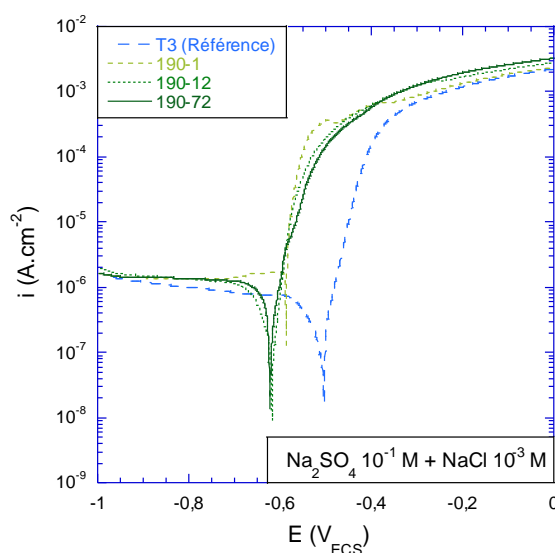


Figure 1-66 : Courbes de polarisation pour la Référence, et les échantillons 190-1, 190-12 et 190-72. Les courbes ont été tracées à 0,07 mV.s<sup>-1</sup> dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M + NaCl 10<sup>-3</sup> M.

L'augmentation de l'activité cathodique après vieillissement aurait dû déplacer les valeurs de  $E_{\text{corr}}$  vers des potentiels plus positifs ; or le décalage se fait dans le sens inverse. Cette évolution rend compte de l'augmentation de la sensibilité à la corrosion par piqûres pour les échantillons vieillis, en accord avec l'augmentation des densités de courant dans le domaine anodique (*Figure 1-66*). De plus, l'augmentation des valeurs du courant de corrosion pour les échantillons revenus révèlent la plus faible résistance à la corrosion de ces échantillons par rapport à l'échantillon Référence comme décrit précédemment par Ghosh *et al.* [112].

## II.3.2. INFLUENCE DE L'ÉTAT MÉTALLURGIQUE SUR LES MÉCANISMES DE CORROSION

### II.3.2.1. MORPHOLOGIE DES PIQÛRES DE CORROSION

Les observations au microscope optique des échantillons après polarisation anodique, présentées en *Figure 1-67*, révèlent deux échelles de piqûres pour tous les échantillons. À l'échelle du millimètre, des piqûres plus larges sont observées pour les échantillons vieillis et plus particulièrement pour les plus longues durées de traitement de revenu. Des piqûres sont aussi observées à l'échelle du micromètre (*Figure 1-67c*, *Figure 1-67f*, *Figure 1-67i* et *Figure 1-67l*) avec deux populations : de nombreuses petites piqûres entourées par de plus larges piqûres reliées au phénomène de dissolution de la matrice autour des particules intermétalliques grossières, et plus particulièrement autour des précipités de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg, connues comme étant les particules les plus réactives dans les alliages d'aluminium 2024 [113]. Lorsque la durée de traitement de revenu augmente, la surface associée à la dissolution de la matrice augmente (*Figure 1-67i* et *Figure 1-67l*). Par conséquent, la résistance à la corrosion par piqûres de l'alliage d'aluminium 2024 est étroitement liée à l'évolution de la microstructure s'opérant durant le traitement de vieillissement à 190 °C, comme l'a montré Birbilis *et al.* lors d'études antérieures [114, 115]. Les auteurs ont montré qu'il y avait une taille minimale critique à partir de laquelle les précipités de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg commencent à agir comme des entités électrochimiques distinctes. Cette taille critique est évaluée à environ 8 nm. Dans cette étude, les précipités durcissants de phase S/S'-Al<sub>2</sub>CuMg qui se forment après 1 heure de traitement de revenu agissent comme les précipités intermétalliques grossiers dont le comportement a largement été décrit dans la littérature [10, 64, 115]. Ainsi, pour les échantillons vieillis, les précipités intermétalliques grossiers et les précipités durcissants agissent, après corrosion par perte d'un élément d'alliage, comme des surfaces cathodiques locales et augmentent l'activité cathodique comme on le retrouve sur la courbe de polarisation en *Figure 1-66*. Par conséquent, les deux échelles de précipités contribuent à la corrosion par piqûres de l'alliage 2024 revenu, expliquant ainsi l'augmentation de la sensibilité à cette corrosion localisée des échantillons vieillis. De plus, la déplétion en cuivre dans la solution solide d'aluminium déplace le potentiel de corrosion de la matrice vers des valeurs plus négatives (*Figure 1-65*). Ce décalage du potentiel de corrosion mène à une augmentation de la différence de potentiel entre les précipités intermétalliques grossiers et la matrice expliquant que le phénomène de dissolution de la matrice autour des précipités soit plus important pour les échantillons vieillis (*Figure 1-67i* et *Figure 1-67l*). Finalement, la matrice appauvrie en cuivre est donc plus réactive et permet d'expliquer la propagation plus importante des piqûres de corrosion pour les échantillons ayant subi un traitement de revenu de plus longue durée (*Figure 1-67h* et *Figure 1-67k*).

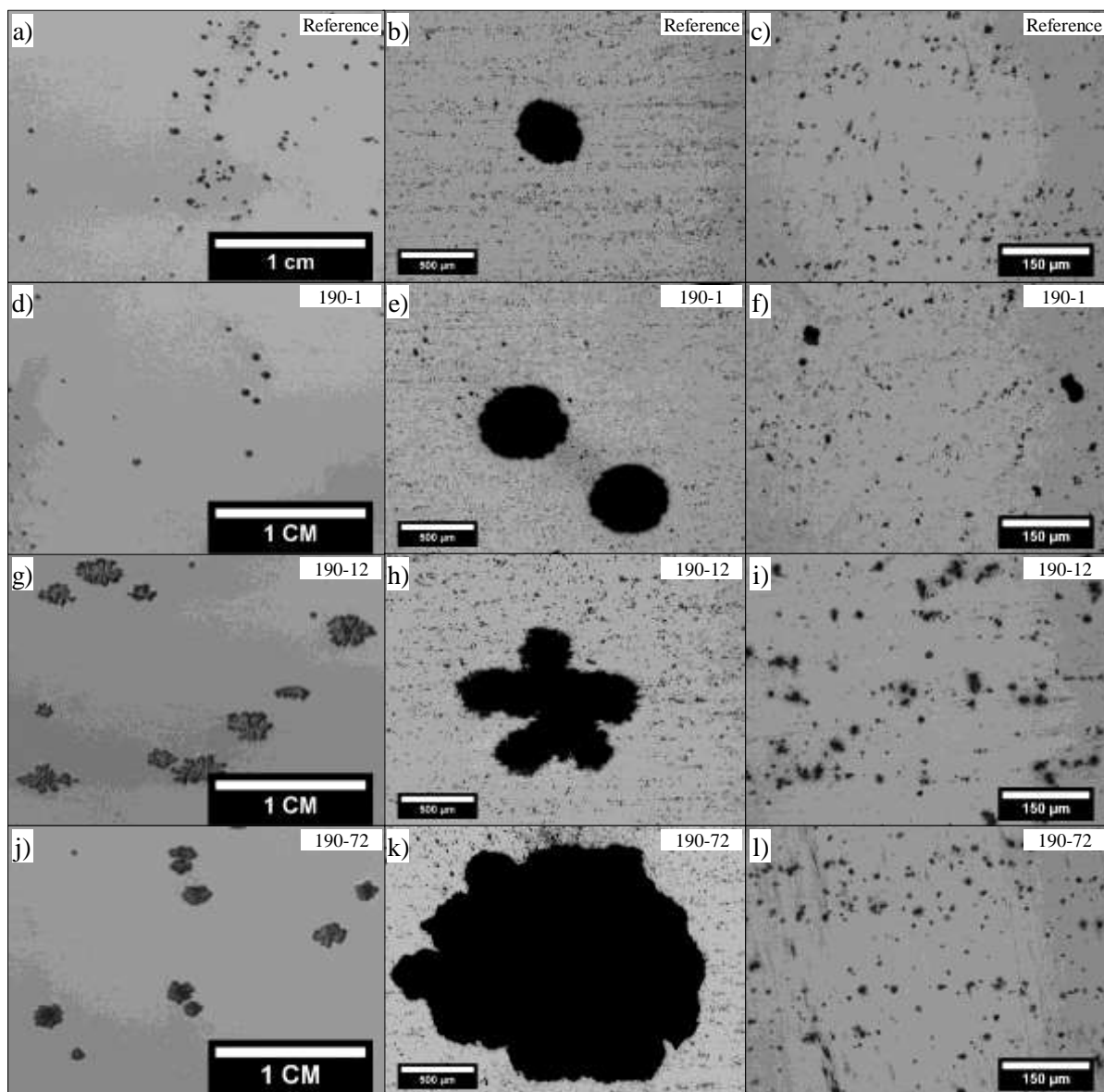


Figure 1-67 : Micrographies optiques après polarisation anodique dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-1}$  M +  $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  M pour a), b), c) la Référence, et les échantillons vieillis d), e), f) 190-1, g), h), i), 190-12 et j), k), l) 190-72.

### II.3.2.2. CORROSION INTERGRANULAIRE

La sensibilité à la corrosion intergranulaire des différents échantillons a été étudiée après polarisation anodique dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-1}$  M +  $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  M. Les observations de la surface des différents échantillons à la fin de la polarisation sont présentées en Figure 1-68. L'échantillon Référence, mûré à température ambiante, présente une seule phase : la solution solide sursaturée en cuivre. De plus, la plupart des joints de grains ne présentent pas de précipités intergranulaires et par conséquent pas de zone appauvrie en cuivre autour de ceux-ci. Il y a donc peu de couplages galvaniques possibles entre la matrice et les joints de grains. L'échantillon est donc principalement sensible à la corrosion par piqûres (Figure 1-68a) comme cela a été montré

précédemment et mis en relation en particulier avec les précipités intermétalliques grossiers riches en cuivre [90]. Sur la base de l'étude bibliographique présentée plus tôt, l'échantillon vieilli pendant 1 heure à 190 °C présente de la corrosion par piqûres et de la corrosion intergranulaire (*Figure 1-68b*). Pour cet état métallurgique, qualifié de sous-revenu, une précipitation intergranulaire plus dense est observée. Cette précipitation mène à la formation d'une zone adjacente appauvrie en cuivre (PFZ). Plus loin, la matrice est toujours enrichie en cuivre du fait d'une faible précipitation intragranulaire de la phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$ . Des couplages galvaniques entre la matrice et la PFZ et entre la PFZ et les précipités intergranulaires apparaissent et conduisent à la propagation de la corrosion intergranulaire [42, 89, 90]. La présence de précipités intermétalliques grossiers rend également l'échantillon sensible à la corrosion par piqûres. Enfin pour les états métallurgiques revenus au pic (*Figure 1-68c*) et sur-revenus (*Figure 1-68d*), seule de la corrosion par piqûres est observée. Du fait de l'importante précipitation intragranulaire, la solution solide d'aluminium est appauvrie en cuivre et son potentiel électrochimique se rapproche de celui de la PFZ proche des joints de grains. Le couplage galvanique entre la matrice et la PFZ n'est donc plus assez fort pour permettre l'initiation et la propagation de la corrosion intergranulaire [35, 41, 84, 88, 90]. Comme pour l'échantillon Référence, ces états sont essentiellement sensibles à la corrosion par piqûres.

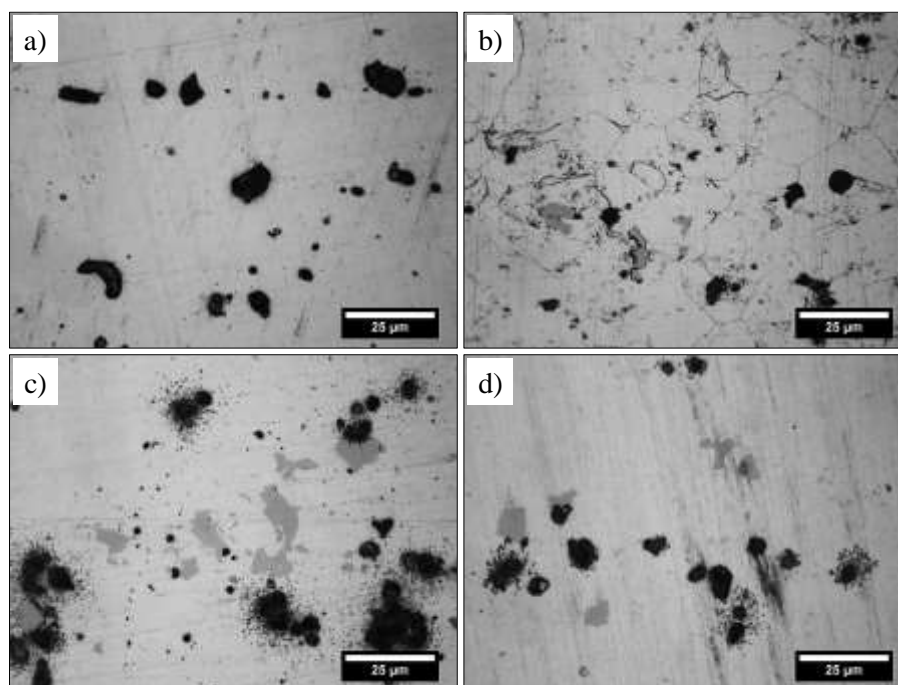


Figure 1-68 : Micrographies optiques après polarisation anodique dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-1}$  M +  $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  M pour a) la Référence, et les échantillons vieillis b) 190-1, c) 190-12 et d) 190-72.

## II.4. CONCLUSION

Dans cette partie, le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 a été étudié pour différents états métallurgiques. Tout d'abord, les deux mécanismes de corrosion identifiés sont la corrosion par piqûres et la corrosion intergranulaire. Cette sensibilité à ces types de corrosion localisée s'explique par la microstructure de l'alliage. En effet, la présence de précipités intermétalliques grossiers, qui se forment lors de la solidification, explique en particulier la sensibilité de l'alliage à la corrosion par piqûres tandis qu'une précipitation intergranulaire, lorsqu'elle existe, appauvrit la matrice adjacente en cuivre. Le couplage galvanique entre les joints de grains et la PFZ explique la sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire.

Pour l'état mûré, peu de différences sont observées entre différentes épaisseurs de tôle ou différentes profondeurs d'analyses. En effet, les microstructures proches pour les différents échantillons (tôle fine T3 et tôle épaisse T351) expliquent un comportement électrochimique similaire. Ensuite, un état remis en solution est étudié pour la tôle fine et comparé à l'état métallurgique de référence. Comme indiqué dans le chapitre précédent, la mise en solution n'impacte pas la microstructure de l'échantillon. Ainsi le comportement en corrosion de l'échantillon à l'état métallurgique T4 (échantillon Remis en solution) est similaire à l'état de Référence T3.

L'effet d'un traitement de revenu est finalement étudié pour différentes durées de traitement thermique à 190 °C à partir de l'état T3. Le comportement en corrosion est relié aux transformations microstructurales qui s'opèrent lors du traitement de durcissement structural. On observe un changement de mécanisme de corrosion avec l'augmentation de la durée de revenu. En effet, après 1 heure de traitement, l'échantillon initialement peu sensible à la corrosion intergranulaire, voit la majorité de ses joints de grains corrodée. La précipitation aux joints de grains de la phase  $S\text{-Al}_2\text{CuMg}$  explique la forte sensibilité à la corrosion intergranulaire des échantillons revenus à 190°C pendant 1h. Lorsque la durée du traitement de revenu augmente, la précipitation de la phase durcissante à l'intérieur des grains devient de plus en plus importante. La sensibilité à la corrosion intergranulaire diminue donc du fait d'une réduction des couplages galvaniques entre joints de grains et matrice. En revanche, les précipités intragranulaires sont à l'origine d'une nouvelle population de piqûres.

## Partie 2. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA SURFACE DES MATÉRIAUX D'ÉTUDE





## **PARTIE 2. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA SURFACE DES MATÉRIAUX D'ÉTUDE..... 97**

### **Chapitre 1. État de l'art ..... 101**

I. Effet des traitements thermiques sur la surface des échantillons .....	101
II. Rôle des pré-traitements .....	103
II.1. Le pré-dégraissage à l'acétone .....	104
II.2. Le dégraissage alcalin .....	105
II.3. Le décapage .....	106
III. Morphologie des surfaces après les pré-traitements .....	109
III.1. Effet des pré-traitements sur les particules intermétalliques.....	109
III.2. Effet des pré-traitements sur la rugosité de surface.....	110
III.3. Autres effets des pré-traitements - Morphologie des surfaces pré-traitées .....	112
IV. Enrichissement de la surface en cuivre après les pré-traitements .....	114
IV.1. Évolution du taux de cuivre après l'étape de dégraissage alcalin .....	115
IV.2. Évolution du taux de cuivre après l'étape de décapage acide .....	117

### **Chapitre 2. Méthodes expérimentales ..... 121**

I. Les étapes de pré-traitement.....	121
I.1. Le dégraissage alcalin .....	121
I.2. Le décapage acide .....	122
II. Techniques de caractérisation de la surface .....	123
II.1. Étude de la morphologie de la surface .....	123
II.1.1. Microscopie à force atomique (AFM).....	123
II.1.2. Analyse d'images.....	124
II.2. Étude de la chimie de surface.....	125
II.2.1. Voltampérométrie cyclique .....	125
II.2.1.1. Paramètres de la mesure .....	125
II.2.1.2. Traitement des données.....	126
II.2.2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	126
II.2.2.1. Principe de l'XPS.....	126
II.2.2.2. Instrument de mesure .....	127
II.2.2.3. Traitement des données XPS .....	128
II.2.2.3.1. Exploitation des spectres XPS.....	128

---

II.2.2.3.2. Épaisseur d'une couche d'oxyde .....	129
II.2.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) .....	131
II.2.3.1. Principe du ToF-SIMS .....	131
II.2.3.2. Instrument de mesure .....	133
<b>Chapitre 3. Impact des pré-traitements sur la surface des matériaux d'étude.....</b>	<b>135</b>
I. Influence des pré-traitements sur l'échantillon Référence AA2024 T3 .....	135
I.1. Impact des pré-traitements sur l'épaisseur de la couche d'oxyde .....	135
I.2. Caractérisation de la morphologie de la surface pré-traitée .....	138
II. Influence des pré-traitements sur l'échantillon Remis en solution .....	140
II.1. Impact du traitement thermique de mise en solution.....	140
II.1.1. Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	140
II.1.2. Évolution de la teneur en magnésium en surface des échantillons .....	142
II.2. Effet des pré-traitements sur la couche d'oxyde .....	144
II.2.1. Impact des pré-traitements sur l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	144
II.2.2. Impact des pré-traitements sur la composition de la surface.....	145
II.2.2.1. Évolution de la teneur en magnésium à la suite des pré-traitements ....	145
II.2.2.1. Évolution de la teneur en cuivre à la suite des pré-traitements .....	147
III. Influence des pré-traitements sur les échantillons Revenus.....	150
III.1. Impact du traitement thermique de durcissement structural.....	150
III.1. Effet des pré-traitements sur la couche d'oxyde issue du traitement thermique de durcissement structural (revenu).....	153
III.1.1. Impact des pré-traitements sur l'épaisseur de la couche d'oxyde.....	153
III.1.2. Impact des pré-traitements sur la composition de la couche d'oxyde.....	154
III.1.2.1. Évolution de la rugosité .....	155
III.1.2.2. Modification de la répartition du cuivre en surface.....	156
IV. Influence de l'épaisseur de la tôle .....	159
IV.1. Caractérisation de la surface des tôles à la suite des pré-traitements.....	159
IV.2. Modification de la teneur en cuivre au cours des pré-traitements.....	160
IV.3. Réactivité liée à la microstructure.....	162
IV.3.1. Réactivité des interfaces .....	162
IV.3.2. Réactivité des grains.....	166
IV.3.3. Réactivité des particules intermétalliques grossières .....	168
V. Conclusion .....	171

---

## Chapitre 1. ÉTAT DE L'ART

La réactivité des matériaux nus ayant été étudiée en relation avec leur microstructure, l'étude se poursuit par l'analyse de la réactivité des matériaux dans les bains de pré-traitement. Cette réactivité dépend fortement de l'épaisseur et de la composition de la couche d'oxyde développée à l'air mais aussi de la microstructure sous-jacente. Il est donc dans un premier temps nécessaire de comprendre les modifications induites par les différents traitements thermiques sur la surface des échantillons (composition chimique et microstructure, nature de la couche d'oxyde, rugosité).

### I. EFFET DES TRAITEMENTS THERMIQUES SUR LA SURFACE DES ÉCHANTILLONS

Dans un premier temps, dans le cadre de cette étude, un traitement de mise en solution a été réalisé afin de modifier la teneur en magnésium en surface de l'alliage et de redissoudre le cuivre dans la solution solide d'aluminium. Un certain nombre de travaux de la littérature permettent de prévoir les modifications liées à un tel traitement. Ainsi, Balle *et al.* ont réalisé un traitement de mise en solution à 500 °C pendant 40 minutes sous air sur un alliage d'aluminium 2024. À la suite de ce traitement thermique, les auteurs ont observé par interférométrie spectroscopique une augmentation de la rugosité (*Figure 2-1a* et *Figure 2-1b*). Les auteurs ont réalisé ensuite des observations MEB des surfaces et ont attribué l'augmentation de la rugosité à la croissance de la couche d'oxyde (*Figure 2-1c* et *Figure 2-1d*). Ainsi, après traitement de mise en solution, la surface de l'alliage d'aluminium 2024 est plus rugueuse, est recouverte d'une couche d'oxyde plus épaisse et possède une surface développée augmentée de 50 % [116].

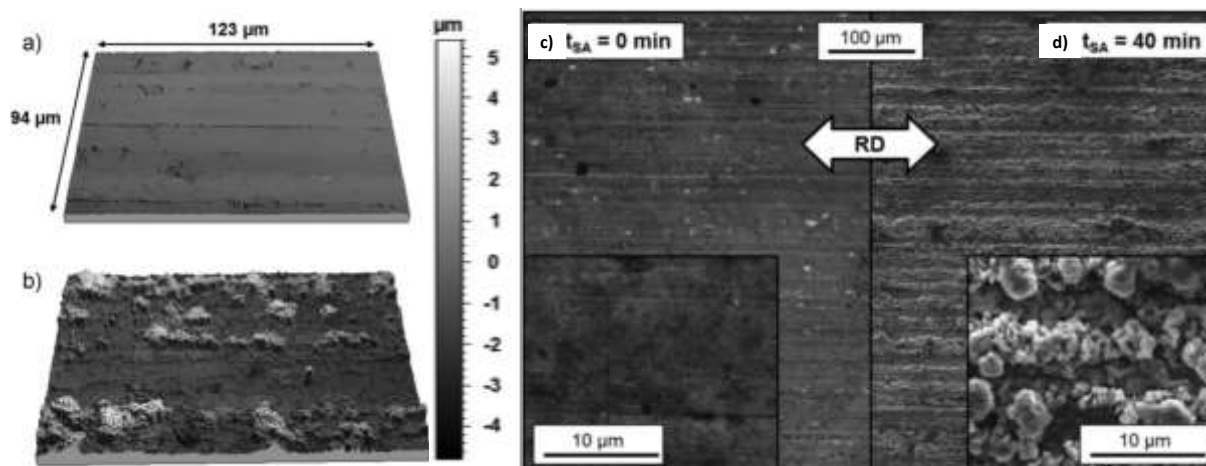


Figure 2-1 : Observations par interférométrie spectroscopique de l'alliage d'aluminium 2024 a) avant et b) après traitement de mise en solution. Des observations MEB ont aussi été réalisées c) avant et d) après le traitement [116].

Afin de compléter leur étude, les auteurs ont réalisé une analyse chimique de la couche d'oxyde développée après le traitement de mise en solution. Le spectre EDX obtenu révèle la présence d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de magnésium en grande quantité ainsi que la présence de cuivre (Figure 2-2).

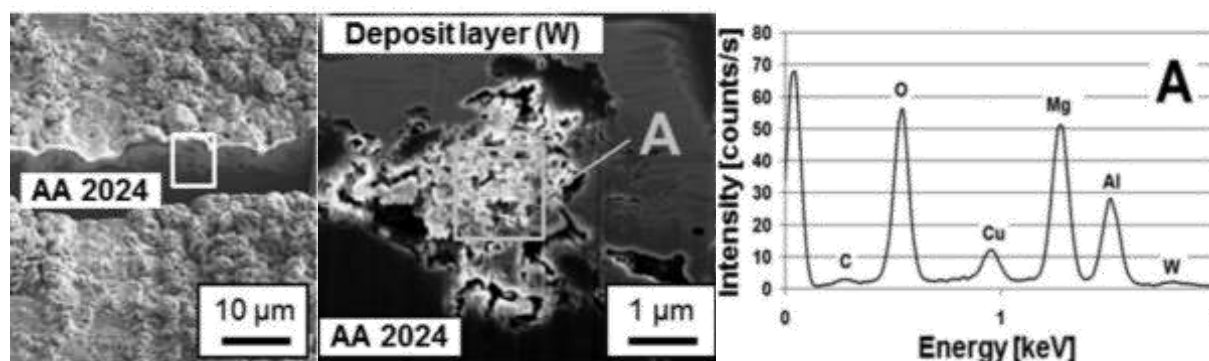


Figure 2-2 : Analyse chimique de la couche d'oxyde développée sur l'alliage d'aluminium 2024 après un traitement de mise en solution [116].

Lors d'un traitement de mise en solution à une température proche de 500 °C, la diffusion du magnésium, élevée dans l'aluminium, est accélérée thermiquement. Le magnésium diffuse le long des joints de grains et à travers la couche d'oxyde. De plus, si le traitement thermique est réalisé sous air, le magnésium s'oxyde en présence d'oxygène du fait de sa forte énergie libre de formation de l'oxyde [117]. Finalement, le film passif présent en surface se retrouve fortement enrichi en oxyde de magnésium à la fin du traitement de mise en solution [118, 119]. Plus particulièrement, Textor *et al.* ont réalisé des analyses SIMS d'un feuillet d'aluminium contenant du magnésium en concentration faible. Après un traitement de mise en solution à 280 °C, les auteurs

mesurent un enrichissement de la surface en magnésium de 2 ordres de grandeur par rapport à la concentration dans le volume du matériau [120].

Pour rappel, un autre type de traitement thermique a été étudié dans le cadre de ce travail : il s'agit d'un traitement de revenu. Comme cela a été présenté dans la partie précédente, les traitements de revenu ont quant à eux pour but de modifier la répartition du cuivre dans le volume de l'alliage. En effet, lors de l'augmentation de la durée de revenu à 190 °C, le cuivre précipite dans un premier temps au niveau des joints de grains puis sous forme de particules durcissantes à l'intérieur des grains. La solution solide d'aluminium est ainsi appauvrie en cuivre et les potentiels électrochimiques sont modifiés ce qui devrait conduire à une réactivité différente des échantillons vieilliss dans les bains de pré-traitement. La corrélation microstructure – comportement en corrosion ayant été détaillée dans le chapitre 1 de la première partie, cela ne sera donc pas repris ici. Par ailleurs, on peut s'attendre aussi à la formation d'une couche d'oxyde d'aluminium et de magnésium générant un appauvrissement en magnésium en extrême surface lors des traitements de revenu.

## II. RÔLE DES PRÉ-TRAITEMENTS

Les traitements de conversion réalisés industriellement peuvent être décrits en considérant plusieurs étapes, avec en particulier des étapes dites de pré-traitement et des étapes correspondant au traitement de conversion lui-même. En effet, les surfaces des échantillons sont dégraissées et décapées afin de préparer ces dernières pour l'étape de croissance des couches anti-corrosion. Il existe plusieurs catégories de pré-traitement :

- Les traitements à base de solvants organiques comme les solvants chlorés, les solvants à base d'hydrocarbures ou les solvants à base de dérivés oxygénés. Cependant, ces produits sont aujourd'hui utilisés dans des cas très particuliers uniquement du fait de leur toxicité et de la complexité de leur traitement après utilisation. Ainsi, ils sont utilisés pour l'élimination de peintures lors de l'entretien des avions [121] ou en tant que pré-dégraissage pour des matériaux fortement souillés [122].
- Les procédés électrochimiques utilisés pour des applications ciblées de polissage et de brillantage. Dans ce cas, les aspérités de surface sont attaquées préférentiellement ce qui permet d'obtenir une surface très peu rugueuse par effet de nivellement [123]. Afin d'éviter une corrosion localisée sur les alliages d'aluminium, les échantillons sont polarisés cathodiquement [122].

- Enfin, les procédés chimiques par immersion sont les procédés les plus largement utilisés dans l'industrie aéronautique. Un procédé de pré-traitement par immersion se divise en deux étapes : une première étape de dégraissage suivie d'une seconde étape de décapage.

## II.1. LE PRÉ-DÉGRAISSAGE À L'ACÉTONE

Avant toute étape de dégraissage et de décapage, les échantillons sont pré-dégraissés à l'acétone. Cette étape permet, dans l'industrie aéronautique, de retirer les encres présentes sur les pièces afin de les repérer et ainsi éviter une pollution trop rapide des bains. Cette étape de pré-dégraissage est aussi réalisée avant toute analyse chimique dans un bain d'acétone comme le recommande la norme « ASTM E1078-97 : Standard Guide for Procedures for Specimen Preparation and Mounting in Surface Analysis – Cleaning protocol ».

Cependant, le cuivre possède des propriétés photochimiques en présence d'humidité dans l'air environnant [124]. Partant de ce principe, plusieurs auteurs ont alors étudié l'effet de l'acétone sur les alliages comportant une grande quantité de cuivre comme l'alliage d'aluminium 2024. Ainsi Kagwade *et al.* et Devicharan *et al.* ont montré que l'acétone, en présence de lumière, d'humidité et en contact avec les précipités riches en cuivre, se décomposait en acide acétique comme indiqué par l'Équation 2-1 :



Cette décomposition de l'acétone conduit donc à une acidification locale au niveau des particules intermétalliques grossières riches en cuivre. Cette acidification est responsable de la détérioration de la couche passive et engendre ainsi des phénomènes de corrosion localisée. Les auteurs indiquent alors que cette étape devrait être évitée pour les alliages de cuivre ou pour les alliages possédant du cuivre en grande quantité comme l'alliage d'aluminium 2024 [124-127].

Pour éviter ces phénomènes de corrosion localisée au niveau des précipités intermétalliques grossiers, les échantillons d'alliage d'aluminium 2024 ne sont donc pas immergés dans un bain d'acétone avant les étapes de pré-traitement. En fait, afin d'éliminer les pollutions superficielles sans attaque de l'alliage, les échantillons sont seulement pré-dégraissés par un faible jet d'acétone et séchés rapidement.

## II.2. LE DÉGRAISSAGE ALCALIN

Le dégraissage alcalin a plusieurs actions du fait de la composition des bains utilisés. Le bain de dégraissage alcalin est effectivement composé de sels alcalins et de tensio-actifs, chacun assurant un rôle différent pendant le traitement.

Dans un premier temps, le dégraissage permet d'éliminer les encres et les graisses, issues des étapes de préparation et de mise en forme comme par exemple les lubrifiants de découpe ou d'usinage, ou encore les résidus de polissage... C'est le rôle des éléments tensio-actifs qui pénètrent à travers le film gras et fixent les huiles. Ces huiles sont ensuite déplacées dans la solution en émulsion (émulsification). Les particules solides présentes dans le film gras sont détachées (défloculation) et les graisses sont transformées en composés solubles (saponification). Enfin, la dernière action des tensio-actifs est d'éviter la formation de sels insolubles à la surface des pièces (complexage) [122].

Dans un second temps, les sels alcalins permettent une attaque de la couche d'oxyde ainsi que du métal dans le but d'obtenir une surface homogène d'un point de vue chimique et physique. Dans le cadre de ce projet, les sels alcalins sont le tripolyphosphate de sodium,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , et le borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , qui est une solution tampon permettant au bain de dégraissage de conserver un  $\text{pH} = 9$  tout au long de l'immersion des pièces. À ce  $\text{pH}$ , l'aluminium ainsi que la couche d'alumine ne sont pas stables comme l'indique le diagramme de Pourbaix présenté en *Figure 2-3*. De plus, la température du bain de dégraissage est généralement comprise entre 50 et 85 °C ce qui permet d'augmenter les vitesses de dissolution des échantillons [128].

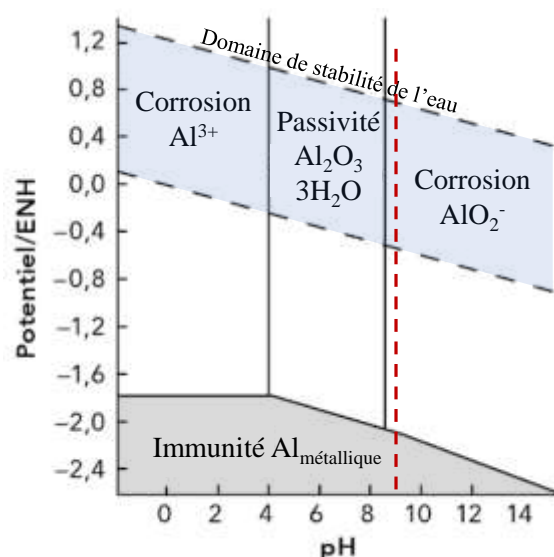


Figure 2-3 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à 25 °C ; en rouge est représentée la droite  $\text{pH} = 9$  en rapport avec l'alcalinité du bain de dégraissage [55, 56].

Cependant, ce type de pré-traitement n'a pas pour but de décaper la surface métallique : c'est pour cela que le borax a été choisi. En effet, en plus de jouer le rôle de tampon, le borax en milieu basique est aussi un inhibiteur de corrosion pour l'aluminium. Grâce à ce composé, l'attaque du métal reste limitée [129].

### II.3. LE DÉCAPAGE

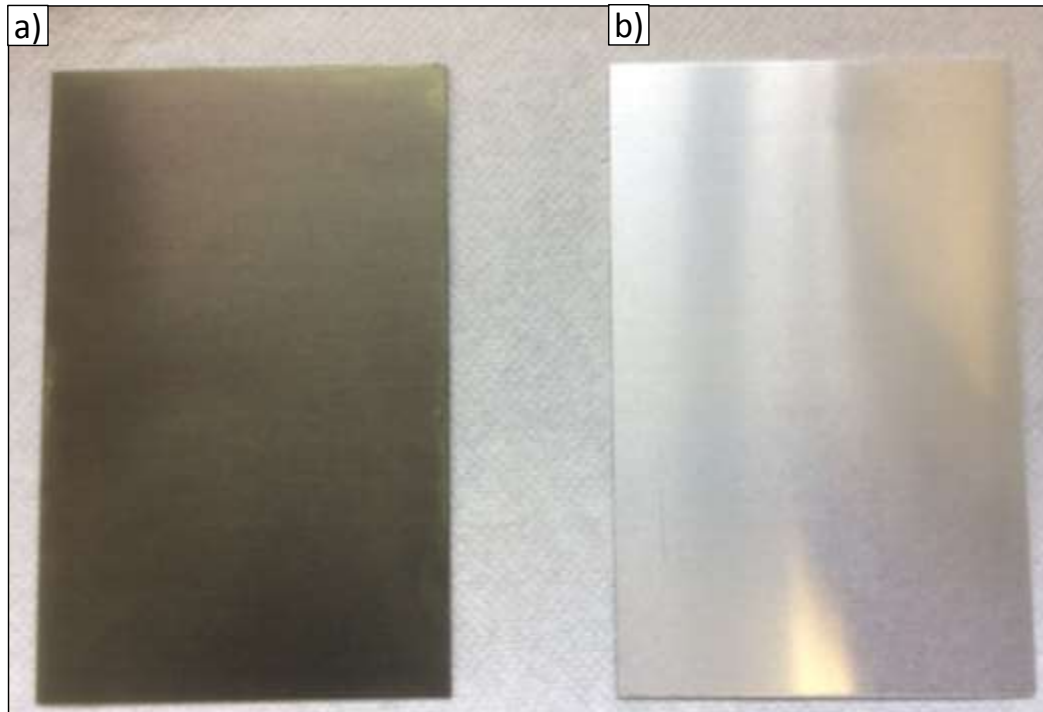
Plusieurs types de décapage sont utilisés dans le domaine aéronautique. Ainsi, en fonction de la réactivité des matériaux à pré-traiter, du type d'alliage ou de la microstructure particulière des pièces, les vitesses d'attaque se doivent d'être différentes. Pour cela, les bains de décapage peuvent être classés en deux catégories : le décapage alcalin et le décapage acide [130].

Le décapage alcalin, comme par exemple le décapage sodique, permet un enlèvement de matière important (de 1 à 3  $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) [131]. Ce type de décapage attaque fortement la matrice d'aluminium qui est enrichie en cuivre. Ainsi l'aluminium passe en solution alors que le cuivre, plus noble, se redépote à la surface de l'alliage. La surface des échantillons, après le décapage alcalin, se retrouve donc recouverte d'un dépôt sombre riche en cuivre comme le montre la *Figure 2-4a* [132, 133].

Ce dépôt sombre est caractéristique de la formation de l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et est facilement soluble dans l'acide [122]. Ainsi, pour retirer ce dépôt appelé « smut », une deuxième étape de décapage est réalisée : le « desmutting ». Cette étape, rapide, consiste à immerger les



échantillons dans un bain de décapage contenant de l'acide nitrique [117]. Ce bain est qualifié de « bain de blanchiment » car on retire le dépôt sombre de cuivre pour revenir à une surface métallique plus claire et brillante comme le montre la *Figure 2-4b* [133].

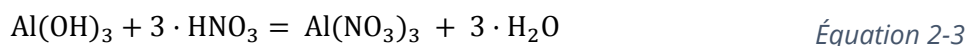
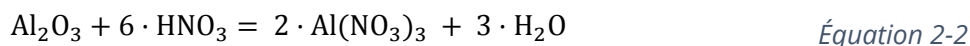


*Figure 2-4 : Photo de la surface d'un alliage d'aluminium 2024 T3 a) à la suite du décapage alcalin et b) après l'étape de blanchiment [134].*

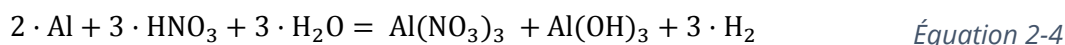
La deuxième catégorie de décapage est le décapage acide, qui est aussi qualifié d'étape de désoxydation. Ce décapage possède une vitesse d'attaque plus faible que les décapages alcalins (de  $0,1$  à  $0,2 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et permet de retirer les oxydes, formés à la suite de l'étape de dégraissage alcalin, et de déchausser les particules intermétalliques grossières riches en cuivre, principalement de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$  [131]. Le déchaussement des particules intermétalliques est permis par le couplage galvanique entre la matrice, jouant le rôle d'anode, et la particule elle-même, jouant le rôle de cathode après que le magnésium ait réagi. Ainsi, la matrice se dissout et permet un déchaussement des précipités grossiers diminuant ainsi les phénomènes de corrosion à la surface de l'alliage lors des étapes ultérieures.

Le bain de décapage le plus utilisé dans le domaine aéronautique était le décapage sulfo-chromique. Ce décapage combine l'action de l'acide sulfurique, dans lequel les oxydes d'aluminium ne sont pas stables, et l'action oxydante du chrome hexavalent. Cependant, comme pour les traitements de surface, le chrome hexavalent est dangereux pour la santé et l'environnement et son utilisation est réglementée par la directive européenne REACH.

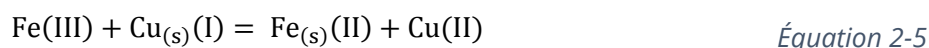
Dans le cadre de ce projet, le décapage utilisé est un décapage acide sulfo-nitro-ferrique. Dans cet environnement acide, la couche d'oxyde présente à la surface de l'alliage d'aluminium n'est pas stable. En effet, l'acide nitrique attaque cette couche comme cela est mis en évidence par l'Équation 2-2 et l'Équation 2-3 ce qui conduit à la formation de nitrates d'aluminium solubles dans le bain de décapage [127] :



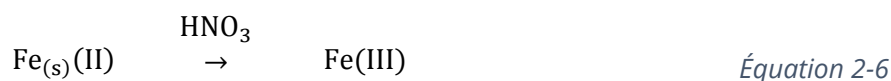
Une fois que le métal est mis à nu, l'acide nitrique réagit avec la matrice d'aluminium (Équation 2-4) [127] :



En plus de contenir des acides, ces bains de décapage contiennent également des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$ . Ces ions permettent d'oxyder le cuivre au degré d'oxydation +I, qui résulte de processus de redéposition en surface lors des étapes de dégraissage alcalin et de décapage acide, en cuivre au degré d'oxydation +II comme indiqué en Équation 2-5. Cette action permet au cuivre solide d'être évacué dans la solution et empêche ainsi l'apparition du dépôt sombre riche en cuivre à la surface des alliages contrairement au décapage alcalin [127].



Enfin, pour que cette réaction continue tout au long de l'immersion des échantillons, l'acide nitrique permet la régénération des ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  (Équation 2-6) [127] :



L'enrichissement de la solution en fer pourrait cependant contaminer la surface et avoir ensuite un impact sur la croissance de la couche de conversion [135]. Des études ont été menées en ajoutant du fer dans les solutions de conversion à base de chrome trivalent et ont montré que les effets de cet élément étaient mineurs que ce soit sur la composition, la cinétique de croissance ou encore les propriétés anti-corrosion des couches de conversion [136, 137].

Après l'étape de décapage, les surfaces métalliques sont relativement homogènes. En effet, l'acide nitrique a deux actions vis-à-vis de l'aluminium : l'acide permet de dissoudre la couche d'oxyde et les nitrates ont un pouvoir passivant ce qui permet la formation d'une nouvelle couche d'oxyde. Ainsi, pour un même alliage et un même état métallurgique, en supposant que les microstructures soient similaires, les différents échantillons possèdent une couche d'oxyde similaire en termes d'épaisseur et de composition à la suite du traitement de décapage acide. Cette homogénéité permet la croissance de couches anti-corrosion possédant des propriétés identiques pour des échantillons n'ayant pas subi les mêmes conditions de stockage, d'usinage ou de préparation avant les étapes de pré-traitement [120].

### III. MORPHOLOGIE DES SURFACES APRÈS LES PRÉ-TRAITEMENTS

#### III.1. EFFET DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES

Les étapes de pré-traitement ont pour objectif de préparer la surface avant l'étape de conversion chimique. Comme indiqué précédemment, les particules intermétalliques de petites tailles sont déchaussées lors du traitement de décapage acide. Ainsi, à la suite des étapes de dégraissage et de décapage acide (sulfo-nitro-ferrique) sur un alliage d'aluminium 2024, de nombreux trous sont observés sur la surface de l'échantillon (*Figure 2-5a*). Cependant, certains précipités sont toujours présents, comme le montre la *Figure 2-5b* : il s'agit de précipités de type Al-Cu-Mn-Fe qui sont moins réactifs que les précipités de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg. On observe tout de même la dissolution de la matrice autour de ces précipités [138].

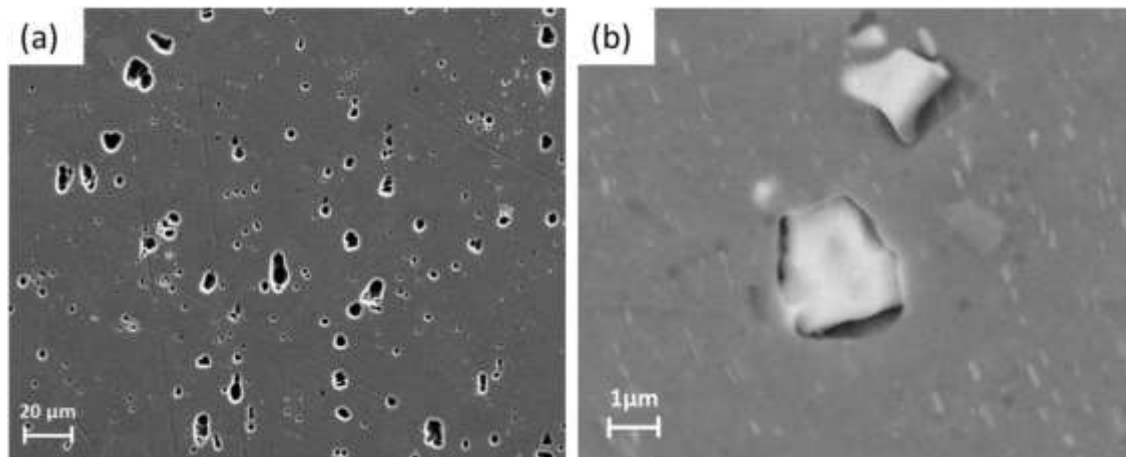


Figure 2-5 : Micrographies MEB de la surface d'un alliage d'aluminium 2024 après dégraissage et décapage acide [138].

Harvey *et al.* indiquent que les mécanismes mis en jeu pour expliquer la morphologie des surfaces après les pré-traitements sont les mêmes que pour les phénomènes de corrosion dans une solution de NaCl. Les particules de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$ , plus réactives, sont attaquées car leur potentiel est plus négatif que celui de la matrice d'aluminium. Leur composition chimique évolue de sorte qu'une inversion de polarité est observée avec la matrice ce qui se traduit par une dissolution de cette dernière et un déchaussement des précipités. Les particules de type Al-Cu-Mn-Fe, moins réactives, sont moins attaquées car leur potentiel est plus positif par rapport à celui de la matrice. De ce fait, dans ce dernier cas, on observe seulement une dissolution de la matrice autour de ces précipités [139]. Le phénomène de déchaussement des particules intermétalliques grossières est largement décrit dans la littérature et ce pour différentes compositions du bain de décapage acide comme par exemple avec  $\text{HNO}_3$  [113, 140],  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  [141],  $\text{Fe(III)}/\text{HF}/\text{HNO}_3$  [135] ainsi que pour des décapages similaires à celui étudié dans ce projet, de type sulfo-nitro-ferrique [138, 142].

### III.2. EFFET DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA RUGOSITÉ DE SURFACE

Comme présenté dans le paragraphe précédent, les pré-traitements induisent un déchaussement des particules intermétalliques grossières. Les trous laissés par ce déchaussement impactent directement la rugosité de la surface. En effet, comme présenté en Figure 2-6, Li *et al.* notent, lors d'un décapage acide, une attaque localisée au niveau des trous laissés par les particules intermétalliques. Pour des longs temps de décapage, ces défauts deviennent des sites d'amorçage de piqûres de corrosion [143].

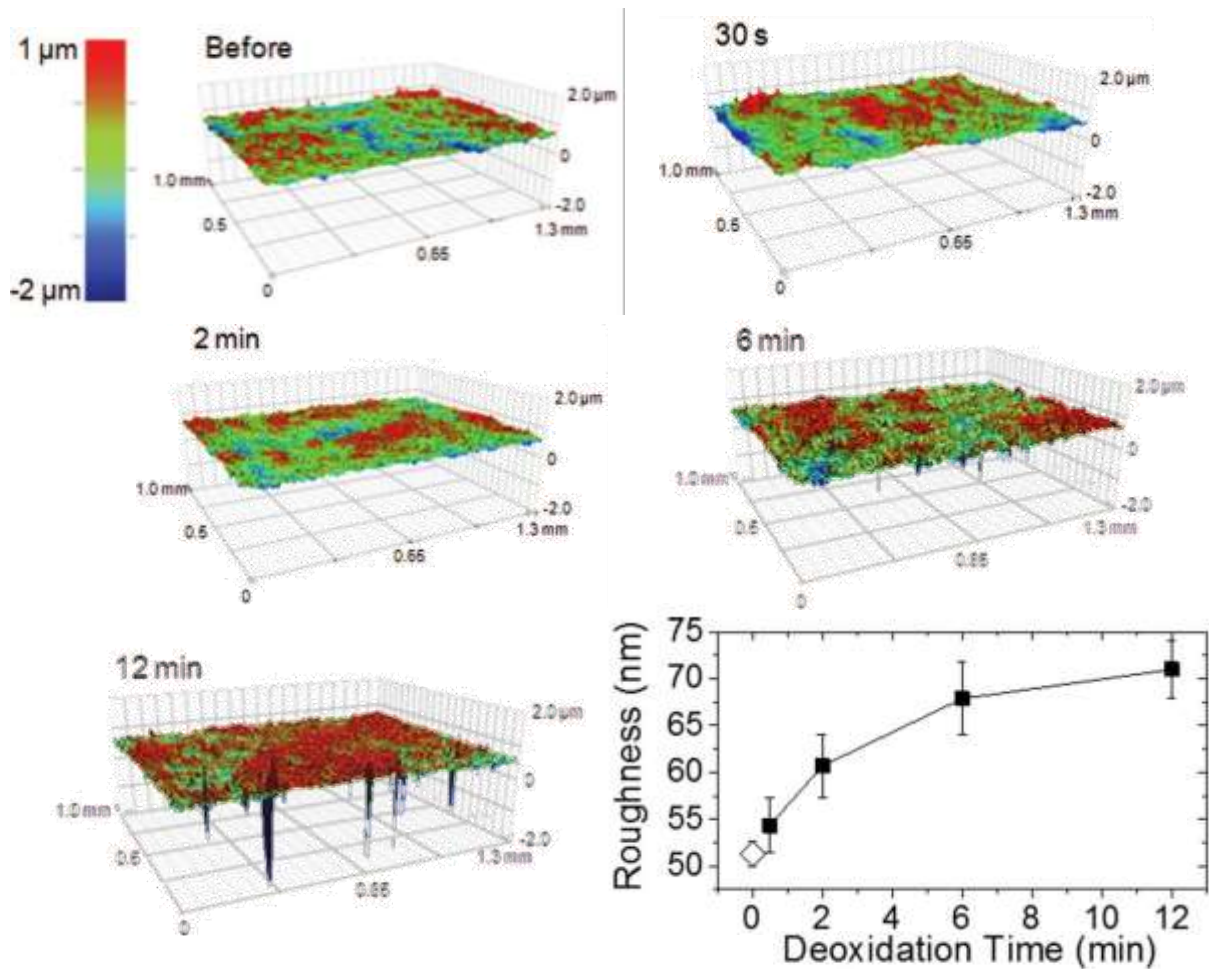


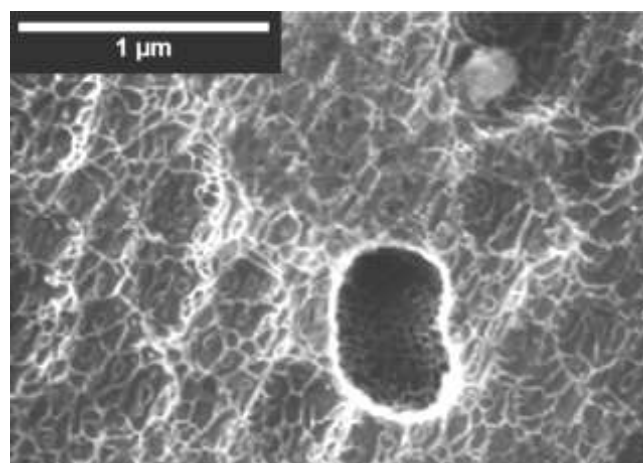
Figure 2-6 : Rugosité d'une surface d'aluminium 2024 T3 avant et après différentes durées d'immersion dans un bain de décapage acide [143].

De plus, la matrice d'aluminium est aussi attaquée lors de l'étape de décapage. Dans l'exemple précédent, le matériau étudié est un alliage d'aluminium à l'état métallurgique T3, c'est-à-dire qu'il a subi une étape de maturation à température ambiante. Cette étape de durcissement structural induit une modification de la répartition du cuivre à l'intérieur des grains. Ainsi, des différences de réactivité apparaissent au sein même de la matrice d'aluminium et entraînent une attaque inhomogène de cette dernière, ayant pour conséquence une augmentation de la rugosité à l'intérieur des grains (Figure 2-6).

Ces deux processus expliquent l'augmentation de la rugosité mesurée par les auteurs avec l'augmentation du temps de décapage. Il faut donc être vigilant à la durée d'immersion dans les bains de décapage afin d'éviter la formation de piqûres de corrosion et obtenir une surface homogène et peu rugueuse avant d'effectuer le traitement de conversion.

### III.3. AUTRES EFFETS DES PRÉ-TRAITEMENTS - MORPHOLOGIE DES SURFACES PRÉ-TRAITÉES

Outre le déchaussement des précipités intermétalliques grossiers, d'autres évolutions de la surface de la matrice métallique sont observées à la suite des étapes de pré-traitement. En effet, comme cela a été dit précédemment, la surface semble plus rugueuse mais aussi « poreuse » comme le montre la *Figure 2-7*. Cet aspect de surface particulier est appelé « scallop » en anglais, faisant référence à une coquille, en rapport avec sa forme arrondie. On note aussi que, sur la *Figure 2-7*, cette modification de la surface s'est aussi opérée sur les parois du trou laissé par le déchaussement d'une particule intermétallique grossière.



*Figure 2-7 : Micrographie typique d'une surface d'aluminium 2024 T3 après un dégraissage alcalin et un décapage acide [139].*

Toh *et al.* expliquent que ce phénomène est dû à l'attaque de la matrice d'aluminium lors des pré-traitements, du fait qu'elle soit composée de nombreux éléments d'alliage. Parmi ces éléments d'alliage, certains ne sont pas oxydés, car moins réactifs que l'aluminium, se redéposent et s'accumulent en surface modifiant ainsi la réactivité de la surface. Ainsi certaines zones deviennent plus réactives que d'autres menant à l'apparition de cette structure en coquille [144]. Cette même morphologie est retrouvée pour différents alliages d'aluminium des séries 2000 [139], 6000 [145] et 7000 [144] à la suite d'un dégraissage alcalin et d'un décapage acide comme le montre la *Figure 2-8*. Cependant, il faut noter que les tailles des « scallops » sont différentes en fonction de l'alliage observé.



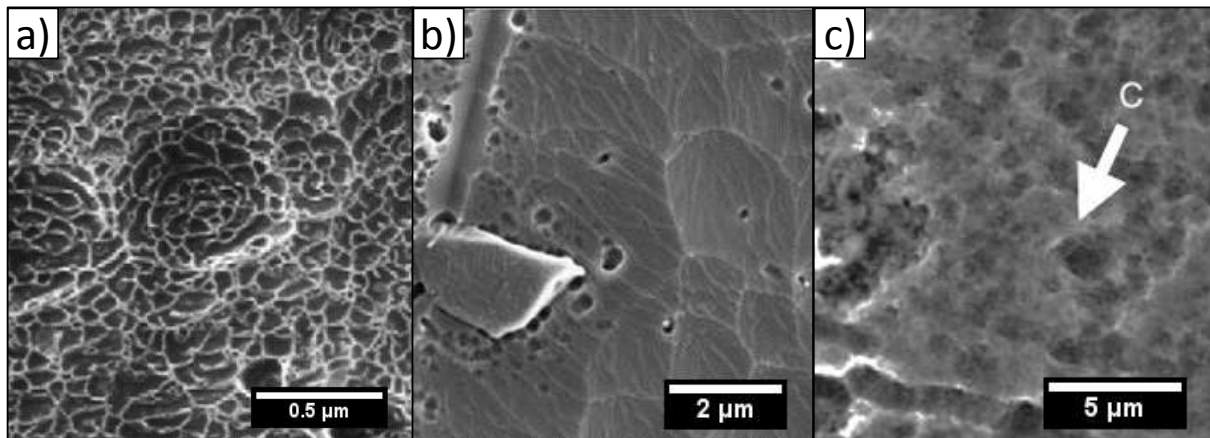


Figure 2-8 : Micrographies de la surface des échantillons après un dégraissage alcalin et un décapage acide pour a) un alliage 2024 T3 [139], b) un alliage AA6060-T6 [145] et c) un alliage AA7475-T651 [144].

Caicedo-Martinez *et al.* ont étudié cette formation de « scallops » après un polissage chimique dans une solution acide (pouvant se rapprocher du bain de décapage acide) sur un alliage d'aluminium faiblement allié en manganèse Al-0.4wt.%Mn et contenant comme impuretés du fer et du silicium. Les auteurs expliquent que, durant la coulée de l'alliage, les impuretés ségrègent en « cellules » dans la matrice d'aluminium [146]. Ces ségrégations modifient très localement la réactivité des surfaces dans des environnements agressifs, tels que les bains de pré-traitement, et mènent ainsi à la formation de « scallops ». C'est pourquoi en fonction des éléments d'alliage et des impuretés présents au sein du matériau, les éléments ségrègent différemment et il en résulte des morphologies de « scallops » différentes. Une représentation de la formation des « scallops » en fonction des ségrégations est présentée en Figure 2-9.

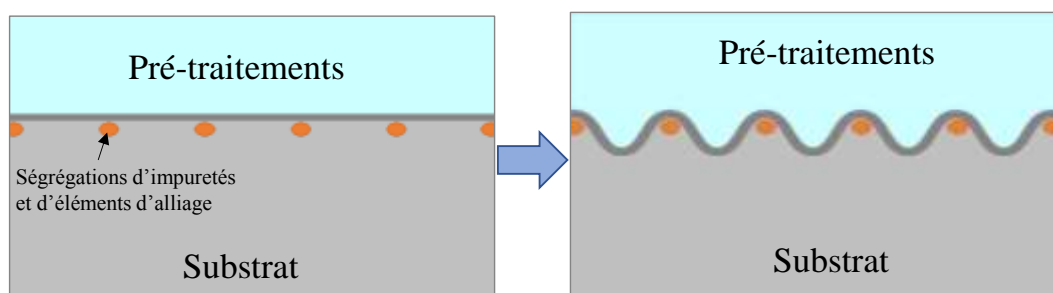


Figure 2-9 : Schéma représentant la formation des "scallops" selon Caicedo-Martinez *et al.* [146].

Néanmoins, on retrouve également des aspects de surface différents pour un même alliage selon les bains auxquels il a été exposé. En effet, comme présenté sur la Figure 2-10, la morphologie des « scallops » est différente pour un même alliage d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3 exposé à deux bains différents. Les modifications de tailles des « scallops » ne sont pas uniquement dues à la microstructure des matériaux pré-traités. En effet, avec des compositions

de bains et des temps d'immersion différents, la surface métallique n'est pas impactée de la même façon.

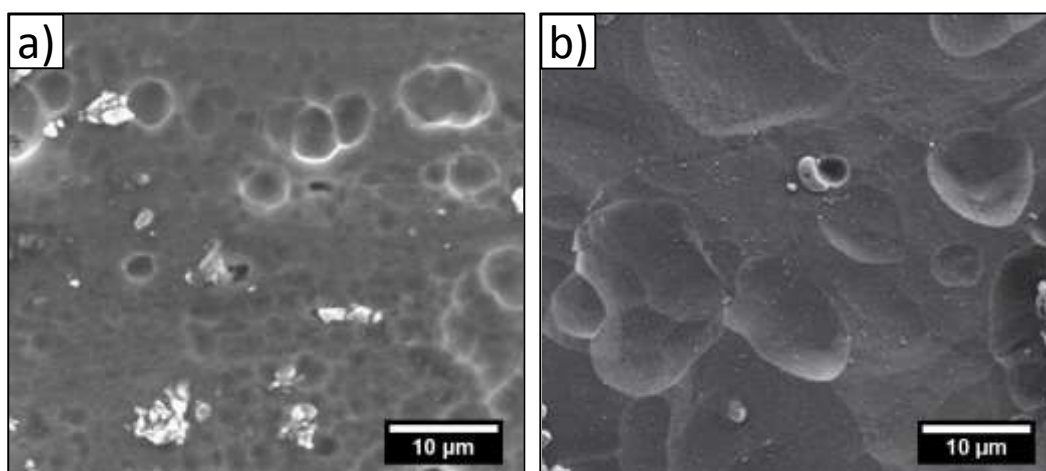


Figure 2-10 : Micrographies de la surface pour l'alliage 2024 T3 après différents pré-traitements : a) dégraissage alcalin (180 s) + décapage acide (15 s) [147] et b) dégraissage alcalin (1 min) + décapage acide (1 min) [140].

Hughes *et al.* expliquent que, durant l'étape de décapage dans un bain contenant de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et des fluorures, un équilibre s'établit entre l'action décapante du bain, due à la présence d'acide, et l'action repassivante de ce même bain, due à la présence de nitrate. Ainsi la couche d'oxyde, qui se forme sur certains sites particuliers, bloque l'action décapante des acides tandis que les sites non passivés ou recouverts d'une couche moins protectrice sont quant à eux attaqués menant à l'apparition de cette rugosité de surface [148]. Le schéma présenté en Figure 2-9 est donc modifié et une nouvelle représentation de la formation des « scallops » est présentée en Figure 2-11. Ainsi la morphologie des « scallops » dépend de la microstructure et de la composition des bains de pré-traitement.

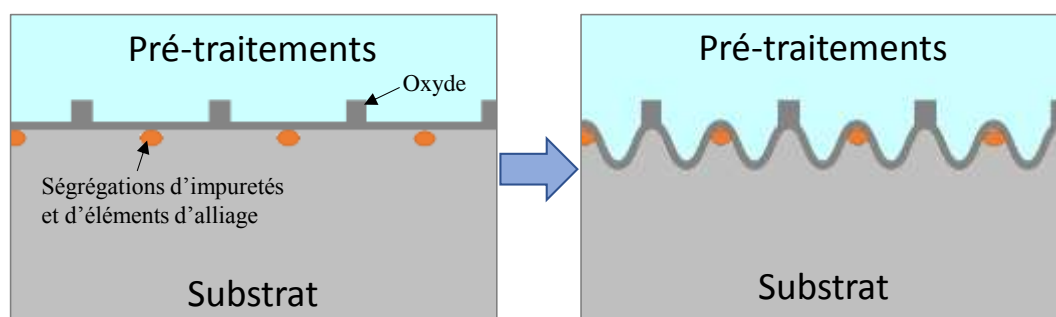


Figure 2-11 : Schéma représentant la formation des "scallops" selon Hughes *et al.* [148].



#### IV. ENRICHISSEMENT DE LA SURFACE EN CUIVRE APRÈS LES PRÉ-TRAITEMENTS

En plus de modifier la morphologie de la surface, les pré-traitements ont aussi un impact sur la chimie en surface des matériaux, ce qui a été montré précédemment avec la formation des « scallops ». Il y a toutefois un élément d'alliage auquel il est important de s'intéresser, pour ce qui concerne l'alliage 2024 : il s'agit du cuivre. En effet, lors des étapes de pré-traitement, les particules intermétalliques et la matrice d'aluminium riches en cuivre sont attaquées. Le résultat est une modification de la répartition du cuivre en surface des échantillons. En effet, comme le montrent les profils XPS et les cartographies EDX sur la *Figure 2-12*, après les étapes de dégraissage alcalin et de décapage acide, la surface se retrouve enrichie en cuivre [139, 149].

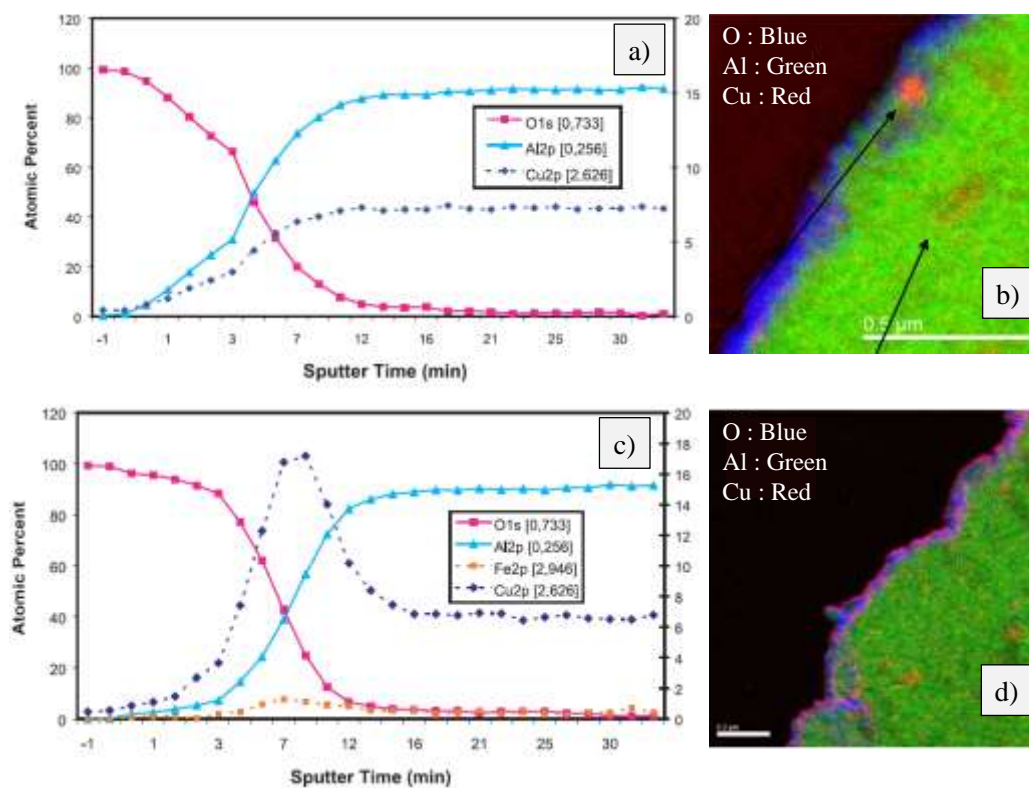


Figure 2-12 : Enrichissement en cuivre en surface pour un alliage 2024 T3 : a) profil XPS et b) cartographie EDX d'un échantillon poli et c) profil XPS et d) cartographie EDX d'un échantillon ayant subi un dégraissage alcalin et un décapage acide [139, 149].

Afin de déterminer plus précisément l'impact des pré-traitements sur l'évolution du taux de cuivre en surface, les étapes de dégraissage alcalin et de décapage acide seront étudiées séparément dans la suite de cette étude.

#### IV.1. ÉVOLUTION DU TAUX DE CUIVRE APRÈS L'ÉTAPE DE DÉGRAISSAGE ALCALIN

L'analyse XPS d'un échantillon d'alliage d'aluminium 2024 avant et après l'étape de dégraissage alcalin (dans une solution commerciale Sococlean A3431 – Socomore – France) met en évidence un enrichissement en cuivre en surface. En effet, comme on peut le remarquer sur la *Figure 2-13*, l'aire du pic  $\text{Cu}2p_{1/2}$  est multipliée par 5 et l'aire du pic  $\text{Cu}2p_{3/2}$  est multipliée par 7,5 à la suite du dégraissage.

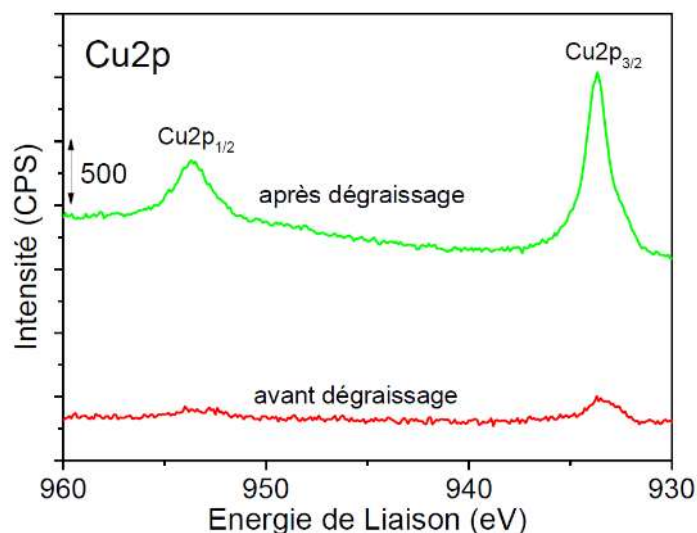


Figure 2-13 : Spectres XPS du cuivre avant et après dégraissage alcalin sur un alliage d'aluminium 2024 [142].

Lors de cette étape, la couche d'oxyde puis la matrice, riche en cuivre, sont attaquées. Du fait de l'alcalinité du bain ( $\text{pH} = 9$ ), l'aluminium est sensible à la corrosion et se trouve donc sous sa forme ionique. Le cuivre contenu dans la solution solide d'aluminium est quant à lui stable sous sa forme solide ( $\text{Cu}_{(s)}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$  ou  $\text{CuO}_{(s)}$ ) comme le montre le diagramme de Pourbaix du cuivre en *Figure 2-14*. Le cuivre va donc pouvoir se redéposer sur la surface de l'échantillon participant ainsi à l'enrichissement en cuivre de la surface.

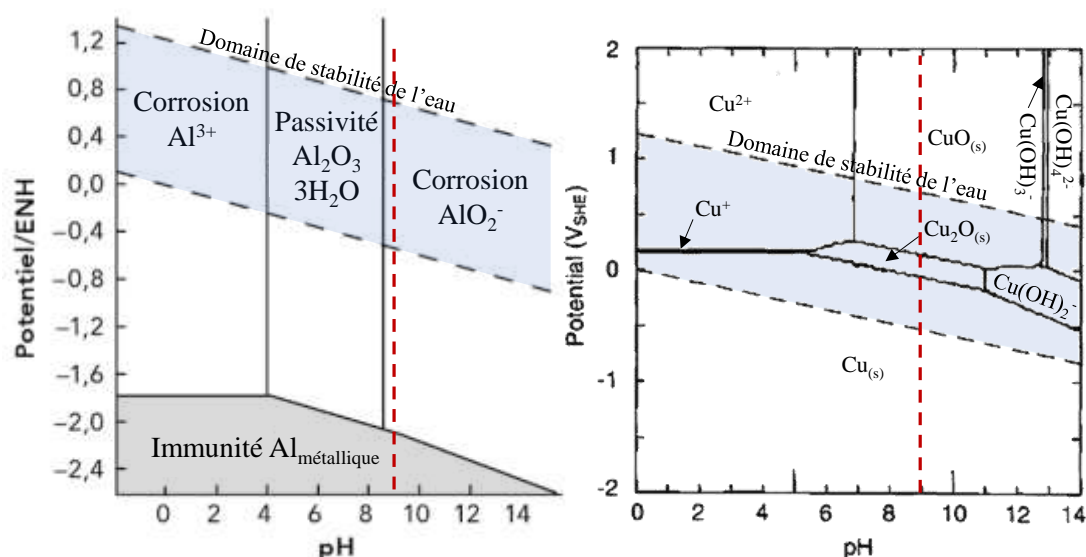


Figure 2-14 : Diagrammes de Pourbaix de l'aluminium pur (à gauche) et du cuivre pur (à droite) dans l'eau à 25 °C ; en rouge est représentée la droite pH = 9 en rapport avec l'alcalinité du bain de dégraissage [55, 56].

Bien que quelques trous circulaires mettent en évidence le déchaussement de certaines particules de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg, la plupart de ces particules intermétalliques grossières ne sont pas déchaussées lors de l'étape de dégraissage (dans une solution de Sococlean A3431 – Socomore – France) comme le montre la Figure 2-15a [142]. Les analyses EDX réalisées sur un précipité avant et après dégraissage alcalin (dans une solution de Sococlean A3432 – Socomore – France) indiquent une diminution de la quantité de magnésium et un signal en oxygène plus important. Cette analyse permet de mettre en évidence la réactivité de ce type de particules dans le bain de dégraissage avec une corrosion par perte d'un élément d'alliage accompagnée de la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse en surface des particules [143, 150]. Dans tous les cas, le précipité riche en cuivre réagit mais n'est pas forcément déchaussé ; il participe ainsi à l'augmentation du signal du cuivre en surface de l'alliage à la suite de l'étape de dégraissage [138].

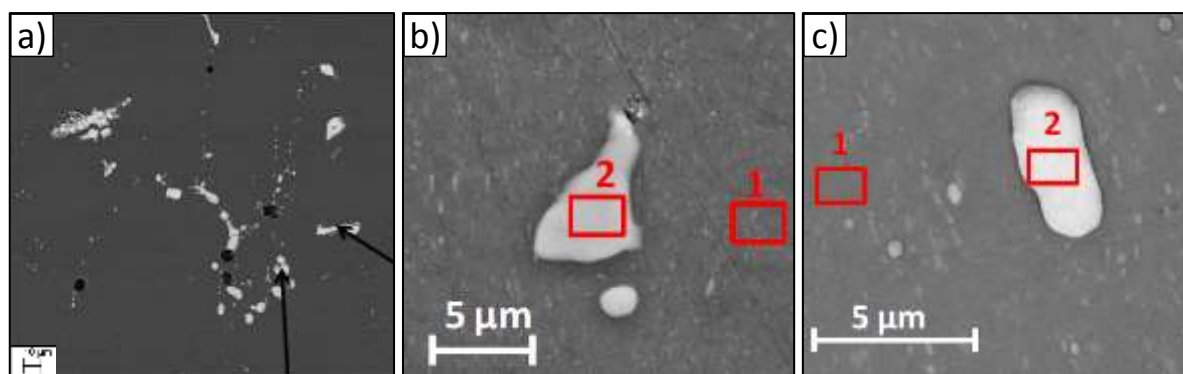
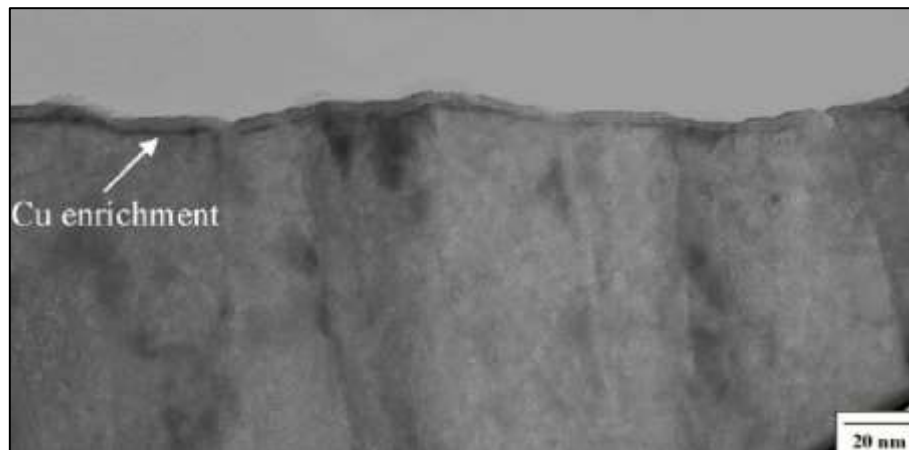


Figure 2-15 : Effet du dégraissage alcalin. a) Vue générale de la surface après dégraissage Sococlean A3431 [142] et b) avant et c) après dégraissage Sococlean A3432 [138].

## IV.2. ÉVOLUTION DU TAUX DE CUIVRE APRÈS L'ÉTAPE DE DÉCAPAGE ACIDE

La *Figure 2-16* présente une observation en coupe d'une surface d'un alliage binaire Al-Cu à la suite de l'étape de décapage acide en milieu acide nitrique dilué. Une fine couche enrichie en cuivre est observée à la surface du métal. Cet enrichissement en cuivre à l'interface entre le métal et la couche d'oxyde est évoqué dans un grand nombre d'études [138, 139, 151, 152].



*Figure 2-16 : Enrichissement en cuivre d'un alliage Al-1.3at%Cu après 15 minutes d'immersion dans une solution d'acide nitrique diluée [153].*

Cependant, en fonction de la composition des bains de décapage acide, Hughes *et al.* notent un enrichissement en cuivre différent pour un même alliage d'aluminium 2024 T3. La *Figure 2-17* représente le facteur d'enrichissement en cuivre pour trois acides différents. Les résultats indiquent que le facteur d'enrichissement en cuivre est très important pour l'acide phosphorique et l'acide sulfurique contrairement à celui de l'acide nitrique qui est faible et proche de 2 [132]. Comme étudié précédemment dans le cas d'un décapage alcalin, un épais dépôt de cuivre se forme en surface des échantillons. Afin de retirer ce « smut », les échantillons sont plongés dans un bain d'acide nitrique qui est un acide très oxydant. Cet acide a donc la propriété de retirer en grande partie la couche enrichie en cuivre de la surface métallique des échantillons, ce qui explique que le facteur d'enrichissement soit plus faible pour ce dernier [132, 154, 155].

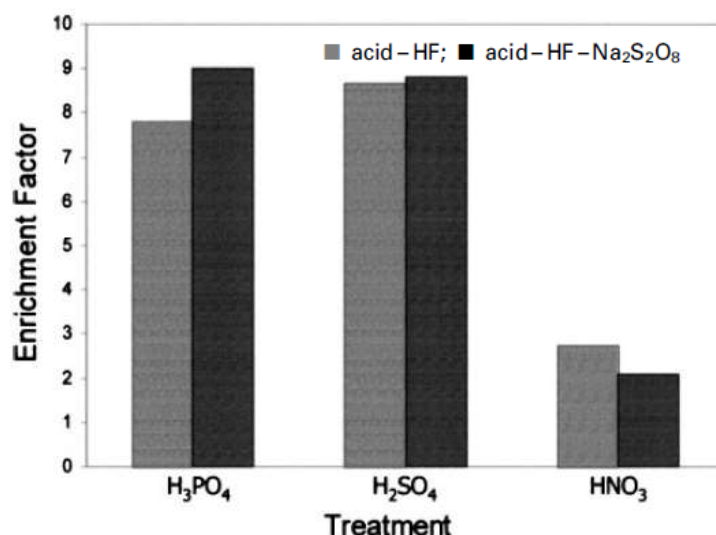


Figure 2-17 : Facteur d'enrichissement en cuivre pour différentes compositions de bains de décapage acide [132].

Ainsi, dans le cas d'un traitement de décapage à base d'acide nitrique, une diminution du taux de cuivre est visible par rapport à la valeur obtenue après le dégraissage alcalin comme indiqué sur la *Figure 2-18a*. En effet, lors de l'analyse en profondeur de la composition de l'oxyde, les auteurs observent une diminution du signal du cuivre entre l'étape de dégraissage et de décapage.

Dans le cadre de ce projet, le décapage est un décapage sulfo-nitro-ferrique. Le mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique devrait donc donner un facteur d'enrichissement en cuivre intermédiaire (cf. *Figure 2-17*). Cependant, il y a aussi un ajout de fer qui, comme vu précédemment, permet d'oxyder le cuivre déposé en surface. De plus, d'après son diagramme de Pourbaix (cf. *Figure 2-14*), le cuivre oxydé est sous forme ionique Cu<sup>+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> à un pH acide.

Ely *et al.* ont étudié le taux de cuivre en surface d'un alliage d'aluminium 2024 T3 pré-traité dans un bain de dégraissage alcalin et dans un bain de décapage sulfo-nitro-ferrique. Les analyses XPS indiquent que la surface, initialement composée de 0,5 at.% de cuivre, s'enrichit à la suite du dégraissage pour atteindre 5,7 at.% de cuivre. Ensuite, l'échantillon étant immergé pendant 5 minutes dans un bain de décapage sulfo-nitro-ferrique, le taux de cuivre diminue fortement pour atteindre une valeur de 0,9 at.% de cuivre. Cette valeur est proche de la valeur initiale mais reste tout de même supérieure (*Figure 2-18b*, *Figure 2-18c* et *Figure 2-18d*).

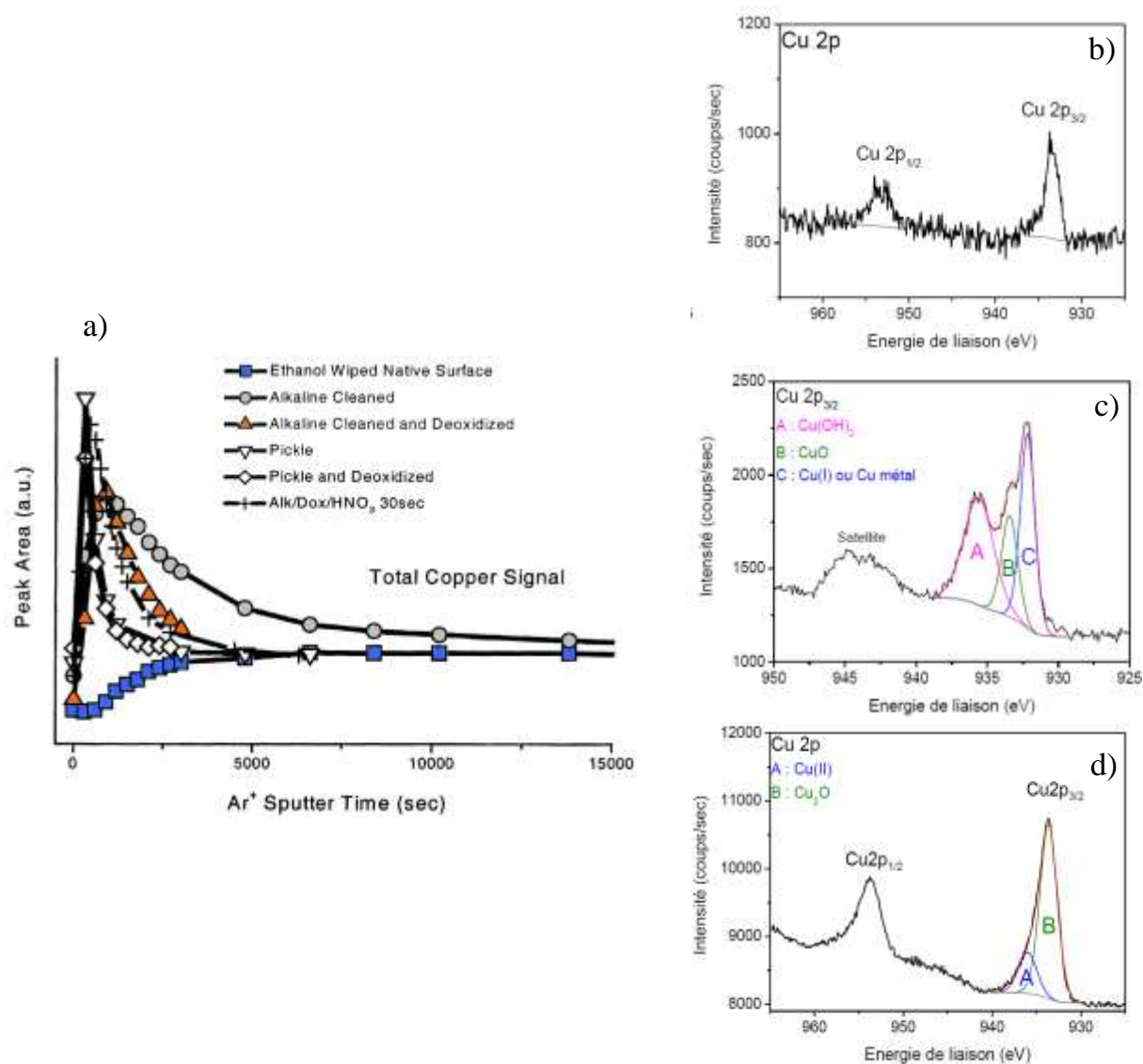


Figure 2-18 : Deux études XPS de la surface d'un alliage d'aluminium 2024 T3 : a) les profils XPS en profondeur pour différentes conditions de pré-traitement [119] et les spectres XPS de la surface a) polie, b) dégraissée et c) décapée [138].

## Chapitre 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### I. LES ÉTAPES DE PRÉ-TRAITEMENT

#### I.1. LE DÉGRAISSAGE ALCALIN

Les étapes de pré-traitement appliquées dans le cadre de cette étude sont identiques aux étapes effectuées en industrie avant la formation de la couche de conversion au chrome trivalent. Ces étapes sont schématisées en *Figure 2-19*. Tous les pré-traitements ont été effectués au sein de l'entreprise MECAPROTEC Industries (Muret – France). Afin de pouvoir immerger les échantillons dans les bains de pré-traitements, ces derniers sont percés et suspendus à l'aide de fils en aluminium (pour éviter les couplages galvaniques lors du traitement de conversion entre les échantillons et le fil de maintien). Les différents bains de 4,5 L sont montés dans des béciers de 5 L et la température est régulée par des plaques chauffantes permettant aussi d'agiter les solutions. Les bains utilisés sont, dans tous les cas, des bains neufs, c'est-à-dire que les bains sont remplacés pour chaque nouvelle campagne. Des mesures de pollution ont été effectuées en partenariat avec l'entreprise Mecaprotec Industrie et ont montré que l'évolution des concentrations des différents éléments n'était pas significative et que les propriétés des couches formées restaient inchangées durant une même campagne.

Dans un premier temps, tous les échantillons ont été pré-dégraissés à l'aide d'une pissette d'acétone dans le but de retirer les poussières, les restes des produits de polissage ou les inscriptions présentes sur les faces non polies des tôles d'aluminium.

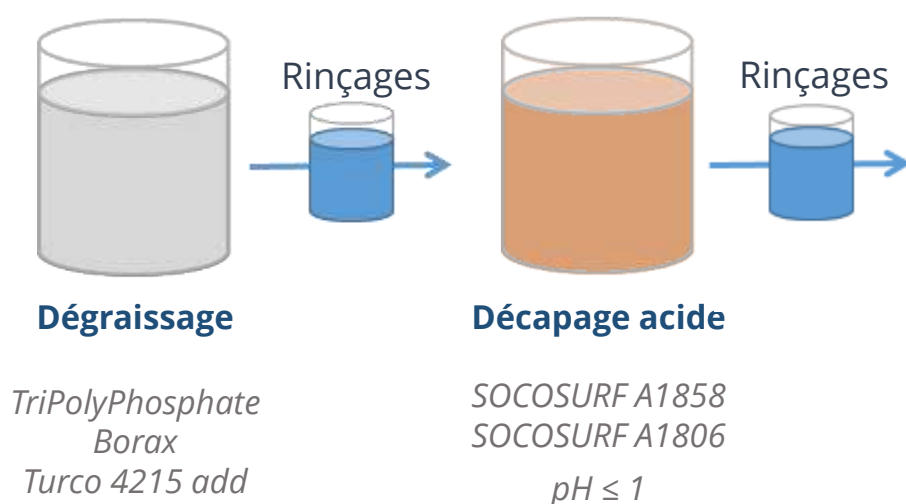


Figure 2-19 : Schéma de la ligne de pré-traitement utilisée.

L'étape qui suit le dégraissage à l'acétone est un dégraissage alcalin ( $pH = 9$ , constant car le bain contient une solution tampon). Les échantillons sont immergés durant 20 minutes dans un bain dont la température est réglée à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tous les produits utilisés pour monter le bain de dégraissage ont été fournis par l'entreprise MECAPROTEC Industries (Muret – France); la composition du bain est la suivante :

- $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de tripolyphosphate de sodium  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  ;
- $40\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de tétraborate de sodium décahydraté  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , aussi appelé borax ;
- $5\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  d'additif Turco 4215.

Les échantillons subissent ensuite deux rinçages : un rinçage dit « mort » par immersion dans un bain d'eau osmosée dans le but de stopper l'action du dégraissage puis un rinçage dit « vif » sous un robinet d'eau osmosée afin de retirer tous les sels de dégraissage restants.

## 1.2. LE DÉCAPAGE ACIDE

Les étapes de pré-traitement se terminent par l'immersion des échantillons dans un bain de décapage acide, aussi dénommé désoxydant acide ( $pH \leq 1$ ). Ce dernier est un bain de décapage sulfo-nitro-ferrique composé d'un mélange de solutions commerciales fournies par la société SOCOMORE (Vannes – France) : le Socosurf A1858 et le Socosurf A1806 qui contiennent de l'acide sulfurique, de l'acide nitrique et un sel de fer. Les échantillons y sont immergés durant 5 minutes à une température réglée de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Comme après l'étape de dégraissage alcalin, les échantillons subissent à la fin du traitement un rinçage « mort » et un rinçage « vif » à l'eau osmosée.



## II. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DE LA SURFACE

### II.1. ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DE LA SURFACE

#### II.1.1. MICROSCOPIE À FORCE ATOMIQUE (AFM)

La microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) est une technique permettant de caractériser la topographie de surface des échantillons. Cette méthode repose sur l'interaction entre une pointe, de taille nanométrique, et l'échantillon, cette interaction correspondant aux forces d'attraction ou de répulsion des atomes de surface. La pointe, qui balaye la surface à analyser, est déviée en fonction de la topographie de la surface. Cette déviation est mesurée grâce à un faisceau laser qui est réfléchi par le cantilever et analysée par un photodétecteur possédant quatre cadrans, comme le représente la *Figure 2-20a*.

Différents modes de mesures sont possibles pour effectuer l'analyse AFM. Les deux modes d'utilisation les plus répandus sont présentés ici (*Figure 2-20b*) :

- Le mode contact : la pointe reste en contact avec la surface tout au long de l'acquisition. Cette méthode permet d'avoir une analyse rapide mais abîme fortement la pointe.
- Le mode tapping : la pointe oscille avec une amplitude définie qui permet de s'affranchir des interactions entre cette dernière et la couche hydratée présente en surface des échantillons.

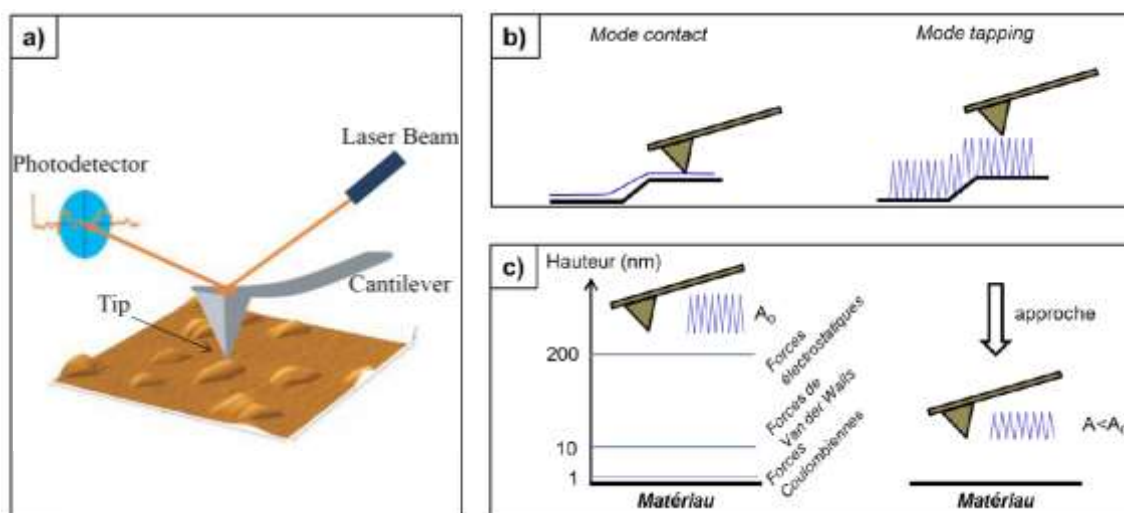


Figure 2-20 : a) Schéma de la mesure AFM [156], b) comparaison des modes contact et tapping et c) interactions entre la pointe et l'échantillon [93].

Les analyses de la topographie ont été réalisées à l'aide d'un microscope à force atomique PicoPlus 5500 de la marque Agilent. Les mesures ont ensuite été traitées sur le logiciel d'analyse

Picoview 1.8. Le mode d'utilisation choisi lors de cette étude est le mode tapping. Le cantilever et la pointe, qui oscillent librement loin de la surface, sont approchés de l'échantillon. Lorsque la pointe est assez proche de la surface, des forces d'interaction apparaissent ce qui engendre une diminution de l'amplitude des oscillations. Dès que la valeur de l'amplitude atteint une valeur comprise entre 92 et 98 % de sa valeur initiale, l'approche s'arrête (*Figure 2-20c*). L'amplitude est ensuite maintenue constante tout au long du balayage grâce à une boucle de rétroaction.

Cette méthode donne accès à la rugosité de surface des échantillons à la suite des étapes de pré-traitement. La méthode de calcul de la rugosité retenue pour cette étude est la moyenne quadratique des écarts à la moyenne  $S_q$  aussi dénommée RMS (Root Mean Square) ; elle est définie par la norme ISO 25178 comme suit (*Équation 2-7*) [157] :

$$S_q = \text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} (Z(X_i, Y_j))^2} \quad \text{Équation 2-7}$$

avec  $M$  le nombre de points mesurés par profils et  $N$  le nombre de profils.

### II.1.2. ANALYSE D'IMAGES

Afin de caractériser la morphologie de surface des échantillons à la suite des étapes de dégraissage et de décapage, des micrographies ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG). La taille moyenne des « scallops » présentes en surface a ensuite été étudiée grâce au logiciel d'analyse d'images ImageJ. Les micrographies sont dans un premier temps binarisées et squelettisées, comme représenté en *Figure 2-21b*. La squelettisation est une étape qui permet de retirer le squelette d'une image, ce qui correspond à représenter la ligne centrée d'une forme. Les couleurs sont ensuite inversées afin de caractériser l'intérieur de la forme et non plus le squelette de cette dernière (*Figure 2-21c*). Finalement le logiciel permet d'extraire la taille de chaque « scallop » et donc d'accéder à leur taille moyenne (*Figure 2-21d*).

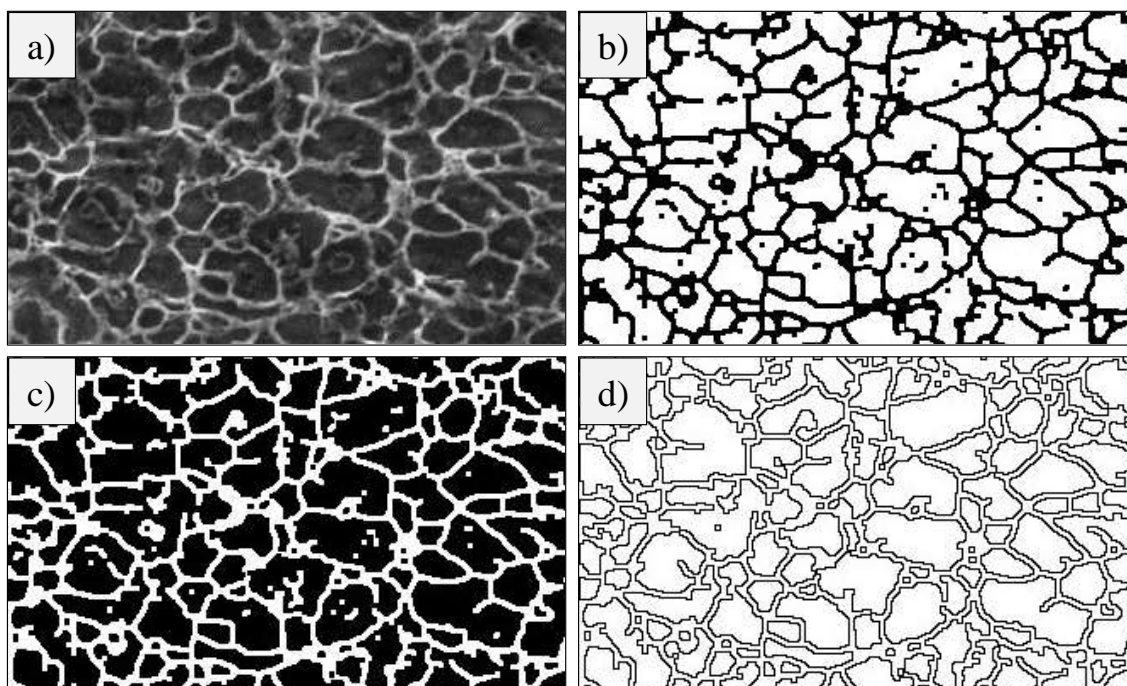


Figure 2-21 : a) Micrographie MEB de la surface à la suite des pré-traitements [117], b) squelettisation de l'image, c) inversion des couleurs et d) mesure de la taille moyenne des "scalops" à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ.

## II.2. ÉTUDE DE LA CHIMIE DE SURFACE

### II.2.1. VOLTAMPÉROMÉTRIE CYCLIQUE

#### II.2.1.1. PARAMÈTRES DE LA MESURE

Afin de déterminer la teneur en cuivre de la surface des échantillons de l'étude après les différentes étapes de pré-traitement, des mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées. Les essais ont été effectués dans une solution tampon de pH = 8,4 désaérée à l'aide de diazote. La composition de la solution est la suivante :

- 8,17 g·L<sup>-1</sup> de tétraborate de sodium décahydraté (borax) Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O ;
- 7,07 g·L<sup>-1</sup> d'acide borique H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

Afin de réaliser cette expérience, trois cycles en potentiel identiques ont été réalisés : un balayage « aller » de -0,70 V<sub>ECS</sub> jusqu'à 0,3 V<sub>ECS</sub> suivi d'un balayage « retour » de 0,3 V<sub>ECS</sub> jusqu'à -1,2 V<sub>ECS</sub> à une vitesse de 1 mV·s<sup>-1</sup>. Les échantillons sont maintenus à -0,70 V<sub>ECS</sub> pendant 5 minutes avant le premier cycle, pendant 10 minutes avant le deuxième cycle et pendant 20 minutes avant le troisième et dernier cycle afin d'oxyder l'aluminium en alumine et ainsi consommer

l'oxygène dissous restant dans l'électrolyte. L'absence d'oxygène permet l'oxydation du cuivre sous ses formes ioniques  $\text{Cu}^+$  et en  $\text{Cu}^{2+}$ .

### II.2.1.2. TRAITEMENT DES DONNÉES

Les deux premiers cycles permettent de diminuer le signal correspondant à l'oxydation de l'aluminium. En effet en réagissant avec l'oxygène dissous restant en solution, l'aluminium ne réagit plus aux cycles suivants. Ainsi, seul le troisième cycle est analysé afin de remonter au taux de recouvrement en cuivre électro-actif de la surface des échantillons étudiés car la majeure partie du signal correspond à l'oxydation du cuivre pour ce cycle (l'aluminium ayant réagi lors des deux premiers cycles).

Lors de ce balayage, un pic apparaît et correspond à l'oxydation du cuivre métallique au degré d'oxydation 0 en cuivre au degré d'oxydation +I. Comme présenté par Scully [113, 150] et Davenport [154], le rapport entre l'aire de ce pic et l'aire du même pic pour un échantillon de cuivre pur permet d'accéder à la teneur en cuivre électro-actif en surface (relation présentée en *Équation 2-8*).

$$\theta_{\text{Cu}} = \frac{\text{Aire sous le pic Cu(0) } \rightarrow \text{ Cu(I) de l'échantillon étudié}}{\text{Aire sous le pic Cu(0) } \rightarrow \text{ Cu(I) du cuivre pur}} \quad \text{Équation 2-8}$$

## II.2.2. SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉLECTRONS X (XPS)

Les analyses XPS ont été effectuées par M<sup>me</sup> S. Zanna à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) au sein du groupe Physico Chimie des Surfaces (PCS) dirigé par M. P. Marcus.

### II.2.2.1. PRINCIPE DE L'XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy), anciennement dénommée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse chimique d'extrême surface. En effet, cette technique, non destructive, permet d'analyser la composition des matériaux sur une profondeur maximale de 10 nm et de calculer l'épaisseur des couches d'oxyde.

L'analyse XPS repose sur l'interaction entre un rayonnement et la matière comme présentée en *Figure 2-22*. Le rayonnement X, d'énergie  $h\nu$ , interagit avec la surface de l'échantillon. Lorsqu'un atome est irradié, il reçoit une énergie  $h\nu$  (avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence de

radiation), et émet un électron, appelé photoélectron. Ce dernier est alors collecté et son énergie cinétique  $E_c$  est mesurée par l'analyseur.

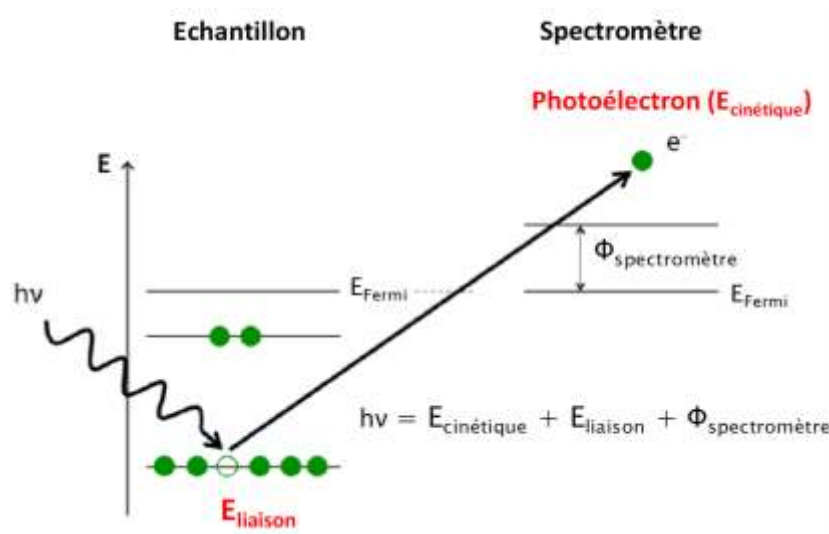


Figure 2-22 : Schéma représentant le principe de la mesure XPS [138].

L'énergie cinétique  $E_c$  du photoélectron donne accès à son énergie de liaison grâce à la relation de conservation de l'énergie présentée en *Équation 2-9* :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{spectromètre}} \quad \text{Équation 2-9}$$

La source de rayons X monochromatisée est une cathode en aluminium Al  $K_\alpha$  et l'énergie du faisceau est de 1486,6 eV. De plus, le travail de sortie du spectromètre  $\Phi_{\text{spectromètre}}$  a été mesuré à l'aide d'un étalon en or et correspond à 4,3 eV. Ainsi, l'énergie du faisceau incident  $h\nu$  et le travail de sortie du spectromètre  $\Phi_{\text{spectromètre}}$  étant connus, l'énergie de liaison du photoélectron peut être calculée grâce à la mesure de son énergie cinétique. Le spectre XPS, représentant le nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie de liaison, peut alors être tracé. Cette analyse permet alors d'identifier les éléments chimiques présents dans la zone analysée de même que le degré d'oxydation de ces derniers.

#### II.2.2.2. INSTRUMENT DE MESURE

L'instrument de mesure pour les analyses XPS, présenté en *Figure 2-23*, est un spectromètre ESCALAB 250 de la marque Thermo Electron Corporation. L'appareil est composé de 4 chambres :

- Un sas d'introduction qui permet la transition entre la pression atmosphérique et un vide d'environ  $10^{-6}$  mbar.

- Deux chambres de préparation, sous un vide de  $10^{-9}$  mbar, connectées à une boîte à gants et à un spectromètre de masse.
- Une chambre d'analyse des échantillons sous ultravide, compris entre  $10^{-9}$  et  $10^{-10}$  mbar.

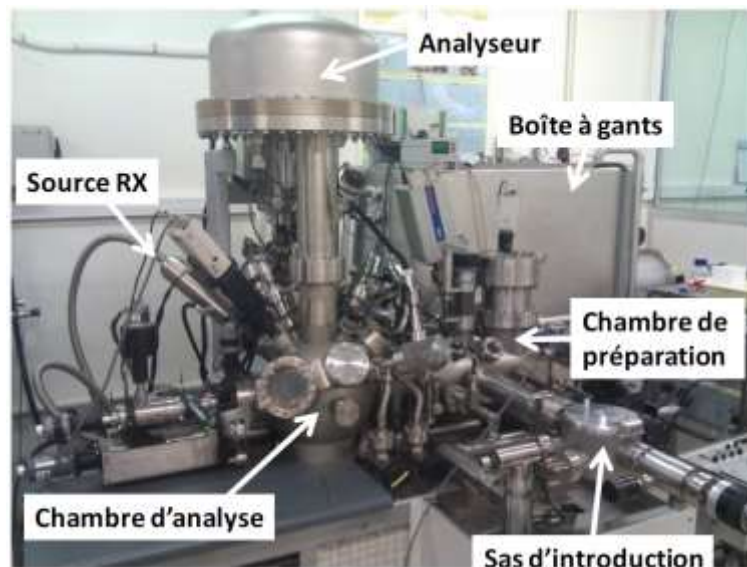


Figure 2-23 : Spectromètre XPS ESCALAB 250 [138].

### II.2.2.3. TRAITEMENT DES DONNÉES XPS

#### II.2.2.3.1. EXPLOITATION DES SPECTRES XPS

Deux spectres XPS peuvent être obtenus : un spectre général, acquis sur une large gamme d'énergie avec une énergie de passage de 100 eV (présenté en Figure 2-24a) ou un spectre « haute résolution », acquis sur une plus faible gamme d'énergies avec une énergie de passage de 20 eV (présenté en Figure 2-24b).

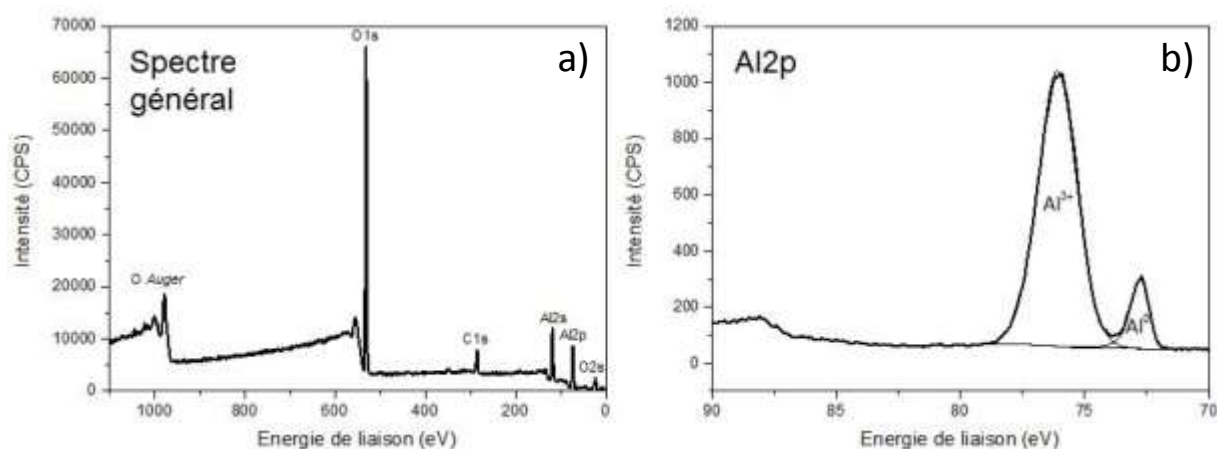


Figure 2-24 : Exemple de spectres XPS : a) un spectre général et b) un spectre "haute résolution" pour un échantillon d'aluminium pur [142].



Afin d'obtenir des données quantitatives, il est possible de distinguer la forme métallique et la forme oxydée des différents éléments chimiques, comme représenté en *Figure 2-24b*. En effet lorsque des éléments sont liés chimiquement en mettant en commun un ou plusieurs électrons, une barrière de potentiel est créée. Quand le photoélectron de cœur est émis, il doit traverser cette barrière de potentiel et son énergie est alors modifiée. Dans la plupart des cas, plus le degré d'oxydation de l'élément est élevé et plus la barrière de potentiel est élevée. Ainsi les photoélectrons voient leur énergie diminuer ce qui se traduit par un décalage des pics correspondants sur le spectre XPS.

Lors de l'analyse quantitative des spectres XPS, plusieurs phénomènes sont à prendre en compte :

- Le fond continu : l'électron qui passe au voisinage d'un noyau est accéléré et peut émettre un photon (rayonnement de freinage). De plus, certains photoélectrons peuvent être affectés par des pertes d'énergie inélastique en quittant l'échantillon. Afin de soustraire ce bruit de fond, la méthode de Shirley a été utilisée.
- La désexcitation par émission d'électrons Auger : le photoélectron émis est un électron de cœur. Afin de combler la lacune électronique présente, l'atome se désexcite et libère de l'énergie soit sous forme de photons (fluorescence), soit en éjectant un autre électron de cœur (émission Auger). Ce rayonnement Auger peut être présent sur les spectres XPS comme présenté en *Figure 2-24a*.

Les spectres XPS sont analysés grâce au logiciel Advantage (Thermo Fisher Scientific) et chaque pic est modélisé en une fonction de type Gaussien-Lorentzien.

#### II.2.2.3.2. ÉPAISSEUR D'UNE COUCHE D'OXYDE

Du fait de la profondeur de l'analyse XPS, seules des épaisseurs de couches d'oxyde inférieures à 10 nm peuvent être déterminées. Dans cette partie, les équations permettant de déterminer les épaisseurs des couches d'oxyde d'aluminium se formant à la surface de l'aluminium métallique sont présentées.

Afin d'accéder à ces épaisseurs, un modèle, représenté en *Figure 2-25*, a été développé et est basé sur plusieurs hypothèses :

- Le substrat métallique est de l'aluminium pur.
- La surface métallique est plane.

- La couche d'oxyde est homogène en composition et en épaisseur.
- La couche d'oxyde recouvre la totalité de la surface métallique.

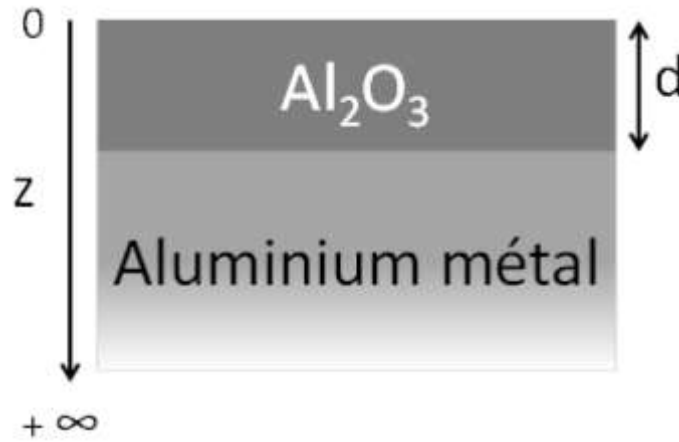


Figure 2-25 : Modèle utilisé pour le calcul des épaisseurs "d" des couches d'oxyde [138].

Une fois le modèle mis en place, il permet de déterminer l'expression générale de l'intensité  $I_X^M$  de l'élément X dans une matrice M (Équation 2-10) :

$$I_X^M = k \cdot D_X^M \cdot \sigma_X \cdot T(E_c) \cdot \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_X^M \cdot \sin \theta}\right) \cdot dz \quad \text{Équation 2-10}$$

avec  $k$  une constante,  $D_X^M$  la densité des éléments X dans la matrice M,  $\sigma_X$  la section efficace de photoionisation,  $T(E_c)$  le facteur de transmission dans l'analyseur,  $\lambda_X^M$  le libre parcours moyen de l'élément X dans la matrice M et  $\theta$  l'angle d'émergence du faisceau (90 ° dans notre cas).

En faisant le rapport des intensités des pics provenant de l'aluminium métallique (Équation 2-11 et Équation 2-12) et provenant de l'oxyde (Équation 2-13), l'épaisseur  $d$  de l'oxyde peut être exprimée (Équation 2-14) [158, 159] :

$$I_{Al}^{Al_2O_3} = k \cdot D_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sigma_{Al} \cdot T(E_c) \cdot \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta}\right) \cdot dz \quad \text{Équation 2-11}$$

$$\text{Soit, } I_{Al}^{Al_2O_3} = k \cdot D_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sigma_{Al} \cdot T(E_c) \cdot \lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al_2O_3} \cdot \sin \theta}\right)\right] \quad \text{Équation 2-12}$$

$$\text{et } I_{Al}^{Al, \text{métal}} = k \cdot D_{Al}^{Al, \text{métal}} \cdot \sigma_{Al} \cdot T(E_c) \cdot \lambda_{Al}^{Al, \text{métal}} \cdot \sin \theta \cdot \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{Al}^{Al, \text{métal}} \cdot \sin \theta}\right) \quad \text{Équation 2-13}$$



$$\text{Finalement, } d = \lambda_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \sin \theta \cdot \ln \left( 1 + \frac{I_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \lambda_{\text{Al}}^{\text{Al,métal}} \cdot D_{\text{Al}}^{\text{Al,métal}}}{I_{\text{Al}}^{\text{Al,métal}} \cdot \lambda_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot D_{\text{Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) \quad \text{Équation 2-14}$$

Le parcours libre moyen de l'aluminium dans l'aluminium métallique et le parcours libre moyen de l'aluminium dans l'alumine ont été mesurés par Marcus *et al.* ; les valeurs sont données en *Équation 2-15*. Cependant, les auteurs ont mesuré ces parcours libres en utilisant une source de rayon X en magnésium [158]. Comme le parcours libre moyen est proportionnel à la racine carrée de l'énergie cinétique, les parcours libres moyens peuvent être recalculés pour une cathode en aluminium à partir des valeurs obtenues avec la source en magnésium (*Équation 2-16* et *Équation 2-17*).

$$\lambda_{\text{Al,excité par Mg}}^{\text{Al,métal}} = 18 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{Al,excité par Mg}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20 \text{ \AA} \quad \text{Équation 2-15}$$

$$\lambda_{\text{Al,excité par Al}}^{\text{Al,métal}} = \lambda_{\text{Al,excité par Mg}}^{\text{Al,métal}} \cdot \frac{\sqrt{E_c \text{ de Al excité par Al}}}{\sqrt{E_c \text{ de Al excité par Mg}}} = 18 \cdot \frac{\sqrt{1413}}{\sqrt{1180}} = 19,7 \text{ \AA} \quad \text{Équation 2-16}$$

$$\text{et } \lambda_{\text{Al,excité par Al}}^{\text{Al}_2\text{O}_3} = 20 \cdot \frac{\sqrt{1413}}{\sqrt{1180}} = 21,9 \text{ \AA} \quad \text{Équation 2-17}$$

### II.2.3. SPECTROMÉTRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES À TEMPS DE VOL (ToF-SIMS)

Les analyses ToF-SIMS ont été réalisées par M. A. Seyeux à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) au sein du groupe Physico Chimie des Surfaces (PCS) dirigé par M. P. Marcus.

#### II.2.3.1. PRINCIPE DU ToF-SIMS

Le ToF-SIMS (Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry) est une méthode d'analyse chimique qualitative et destructive. En effet, la surface est bombardée par un faisceau d'ions qui, en entrant en contact avec la surface, entraîne des collisions et des émissions de particules, comme des ions secondaires, provenant du matériau (*Figure 2-26a*) [160, 161]. En fonction de leur charge, les ions secondaires sont sélectivement envoyés vers l'analyseur. Ces ions sont accélérés avec la même énergie cinétique grâce à un champ électrique. Le temps que met l'ion pour arriver jusqu'au détecteur, appelé temps de vol, dépend de sa masse et de sa charge comme schématisé en *Figure 2-26b*. De ce fait, les ions les plus légers arrivent au niveau du détecteur plus rapidement ce qui permet de séparer les éléments chimiques présents en surface des échantillons.

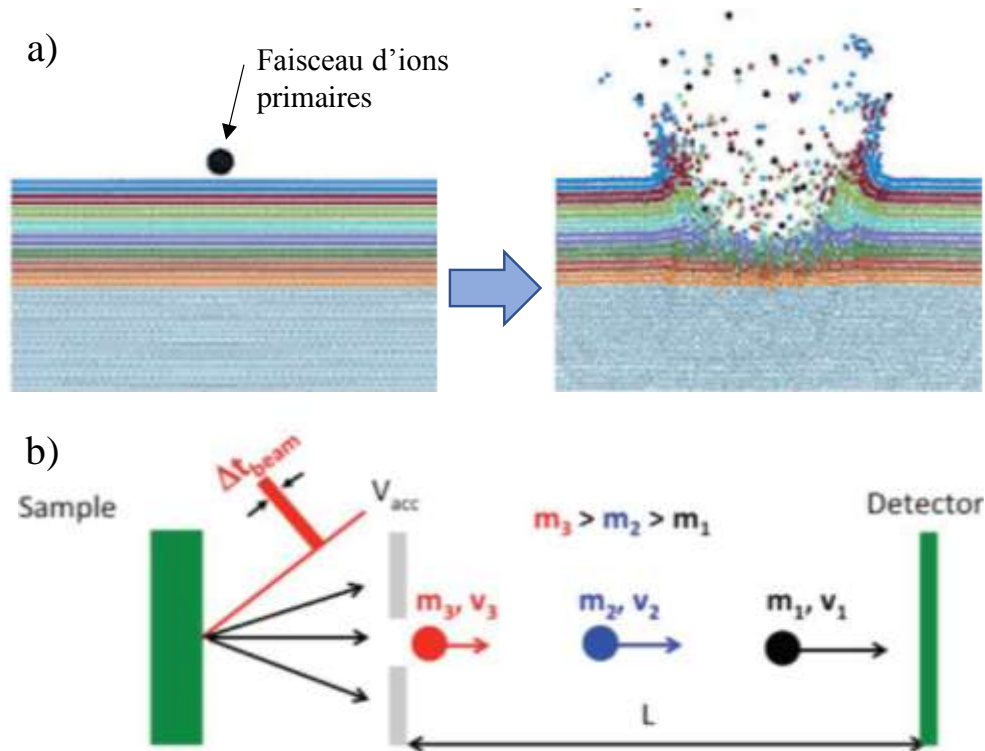


Figure 2-26 : a) Principe de bombardement d'une surface par un faisceau d'ions [160]. b) Principe de l'analyse par temps de vol (ToF) [138].

Ainsi, par la mesure du temps de vol et connaissant l'énergie cinétique des ions, la masse et la charge de ces derniers peuvent donc être calculées en utilisant l'Équation 2-18 et l'Équation 2-19 :

$$E = q \cdot V_{acc} \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad \text{Équation 2-18}$$

$$\text{finalement,} \quad t_{vol} = \frac{L}{v} = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot q \cdot V_{acc}}} \quad \text{Équation 2-19}$$

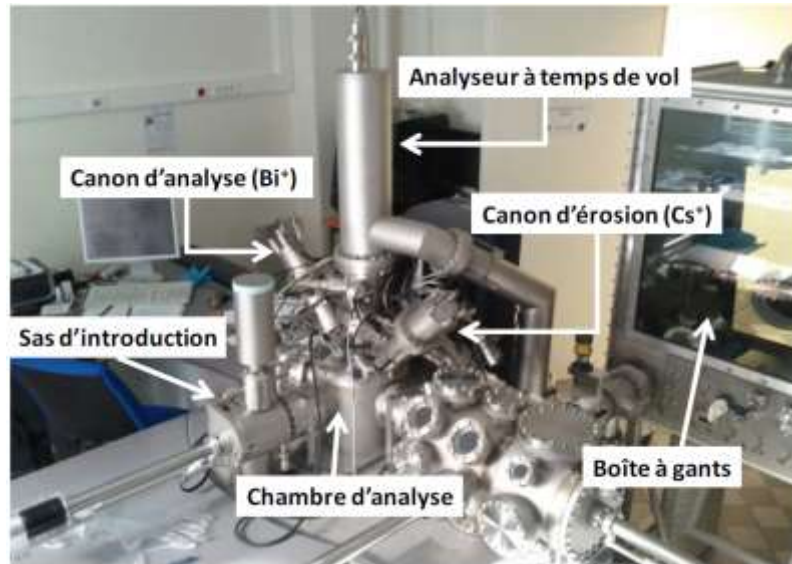
avec  $t_{vol}$  le temps de vol,  $L$  la longueur du parcours des ions,  $v$  leur vitesse,  $m$  leur masse,  $q$  leur charge et  $V_{acc}$  la tension d'accélération.

Le ToF-SIMS permet ainsi de réaliser deux types d'analyses :

- L'imagerie chimique de la surface permet de cartographier la composition chimique de la surface en balayant la surface avec un faisceau d'ions primaires de faible intensité. Ce mode d'analyse offre une résolution latérale d'environ 150 nm.
- L'analyse chimique en profondeur qui permet d'obtenir des profils de composition chimique en fonction de la profondeur dans l'échantillon. Pour cela, plusieurs cycles d'érosion et d'analyse sont effectués.

### II.2.3.2. INSTRUMENT DE MESURE

Les analyses ToF-SIMS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre ToF-SIMS 5 de la marque ION-TOF GmbH présenté en *Figure 2-27*. La chambre d'analyse est à une pression de  $10^{-10}$  mbar.



*Figure 2-27 : Présentation du spectromètre ToF-SIMS 5 [138].*

Lors de l'analyse chimique en profondeur, deux canons à ions ont été utilisés :

- Le premier est un canon d'ions  $\text{Cs}^+$  ( $i = 100 \text{ nA}$ ,  $E = 2 \text{ keV}$ ) permettant l'érosion de la surface. La surface décapée est de  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ .
- Le second est un canon d'ion  $\text{Bi}^+$  ( $i = 1,2 \text{ pA}$ ,  $E = 25 \text{ keV}$ ) permettant le bombardement ainsi que l'analyse chimique. La surface analysée est de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

Les profils de composition chimique sont tracés en fonction du temps de décapage. Afin d'établir une équivalence entre le temps de décapage et la profondeur d'analyse, les cratères sont mesurés à la suite de l'analyse par profilométrie mécanique.

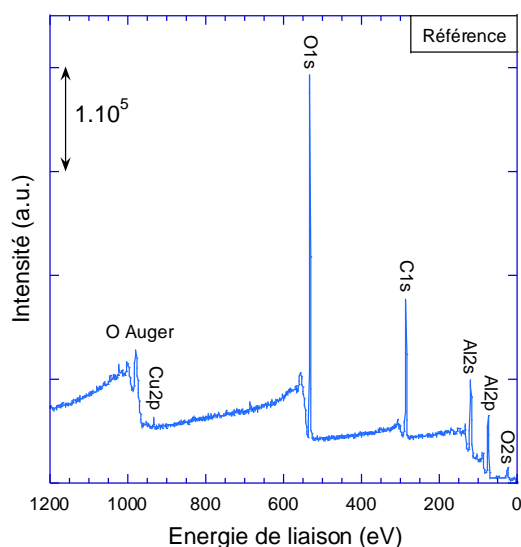


## Chapitre 3. IMPACT DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA SURFACE DES MATÉRIAUX D'ÉTUDE

### I. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR L'ÉCHANTILLON RÉFÉRENCE AA2024 T3

#### I.1. IMPACT DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE

Afin d'accéder à l'influence des étapes de pré-traitement sur la surface des échantillons de l'étude, des analyses par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées. Tout d'abord, un spectre général est réalisé afin d'identifier les différents pics à l'aide de bases de données. La *Figure 2-28* reporte le spectre général de l'échantillon Référence poli qui met en évidence les pics relatifs à l'aluminium, au cuivre et à l'oxygène.



*Figure 2-28 : Spectre général obtenu par XPS pour l'échantillon Référence poli.*

Après avoir identifié les pics d'intérêt [142, 162], une analyse plus approfondie est effectuée. Pour cela, la gamme d'énergie de liaison est resserrée autour du pic à étudier dans le but de tracer un spectre XPS à haute résolution en énergie.

Afin de remonter à la valeur de l'épaisseur de la couche d'oxyde avant et après les traitements de dégraissage et de décapage, les spectres à haute résolution en énergie de l'aluminium sont enregistrés. Dans le but de caractériser l'aluminium dans les différents échantillons, le niveau de cœur Al2s est utilisé car un important recouvrement existe entre le niveau de cœur de l'aluminium Al2p et celui du cuivre Cu3p [142]. Les spectres Al2s pour

l'échantillon Référence, avant (échantillon poli) et après les pré-traitements (échantillon dégraissé et décapé), sont représentés en *Figure 2-29*.

Le spectre Al2s est complexe et regroupe différents états d'oxydation de l'aluminium. La première étape à effectuer est donc la déconvolution des pics. En fonction de l'environnement chimique de l'élément, les énergies sont légèrement décalées. Ainsi plus l'élément est oxydé et plus son énergie de liaison caractéristique est importante. De cette façon, la déconvolution nous permet d'obtenir différents pics correspondants à l'aluminium métallique  $\text{Al}^0$  au degré d'oxydation 0 pour une énergie de liaison de 117,7 eV (en rouge) et à l'aluminium oxydé  $\text{Al}^{3+}$  au degré d'oxydation +III pour une énergie de liaison de 120,0 eV (en vert) [163]. L'aluminium oxydé au degré d'oxydation +III peut correspondre à différents oxydes et hydroxydes comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$  ou encore  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [138]. Les aires des différents pics permettent par la suite de quantifier la composition de la couche d'oxyde et de la surface métallique en appliquant un modèle (comme présenté dans le chapitre précédent).

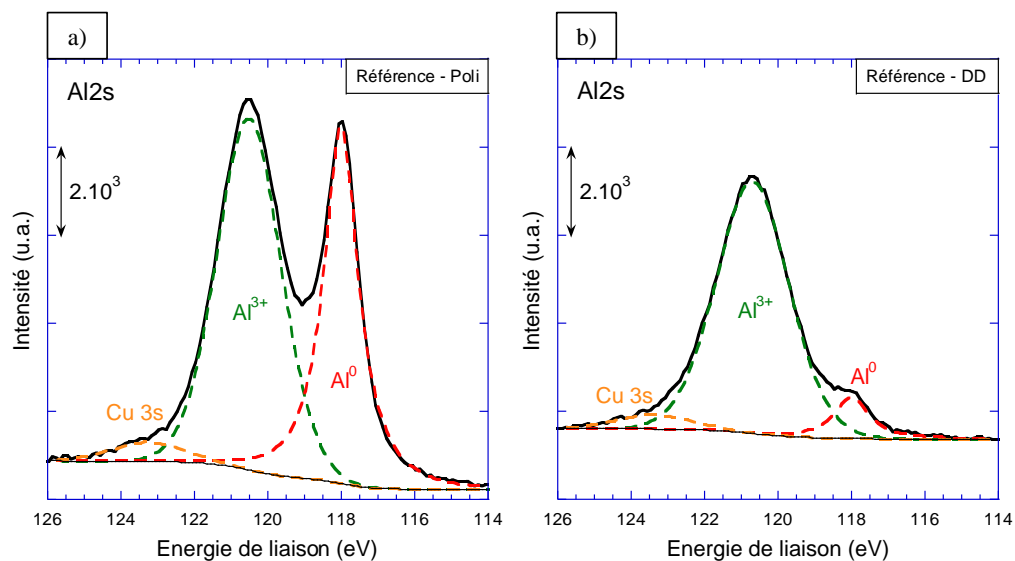


Figure 2-29 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenus par XPS pour l'échantillon Référence a) poli et b) dégraissé et décapé (désigné par DD).

D'un point de vue qualitatif, on remarque tout d'abord que le rapport des aires du pic de l'aluminium métallique  $\text{Al}^0$  et de l'aluminium oxydé  $\text{Al}^{3+}$  diminue à la suite des étapes de pré-traitements. Cela indique que, pour une même profondeur d'analyse XPS, la réponse provient plutôt de la partie oxydée que de la partie métallique pour l'échantillon pré-traité. Ainsi, on peut déduire que la couche d'oxyde s'est épaissie après le dégraissage et le décapage. De plus, cette information est appuyée par l'élargissement du pic de l'aluminium oxydé  $\text{Al}^{3+}$ .

Finalement, les épaisseurs des couches d'oxyde ont été calculées à l'aide d'un modèle théorique présenté dans le chapitre précédent, et les valeurs sont reportées dans le *Tableau 2-1*. Comme l'indiquait l'analyse qualitative des spectres XPS, la couche d'oxyde est plus épaisse à la suite des pré-traitements. Cependant, même si la couche d'oxyde s'épaissit, elle ne dépasse pas les 10 nm (profondeur d'analyse XPS). Cette information indique que les analyses de composition chimique effectuées sondent à la fois l'oxyde et le métal.

*Tableau 2-1 : Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours des pré-traitements.*

<i>Échantillon</i>	<i>Épaisseur de la couche d'oxyde estimée</i>
Oxyde natif sur l'aluminium [60]	2 – 4 nm
Référence – Poli	2,4 nm
Référence – Dégraissé et Décapé (DD)	6,5 nm

L'analyse ToF-SIMS permet aussi d'accéder aux épaisseurs des couches d'oxyde. En effet, lors de cette analyse, le profil de  $\text{Al}_2^+$  est mesuré. Cet ion est caractéristique de l'aluminium métallique : ainsi, son intensité est faible dans la couche d'oxyde pour devenir plus importante et atteindre un plateau lorsqu'on atteint la surface métallique. Dans le but de définir l'interface métal/oxyde, une moyenne des valeurs du plateau d' $\text{Al}_2^+$  est calculée. L'interface est définie pour une valeur d'intensité égale à 95 % de la valeur moyenne. Afin d'obtenir une équivalence entre le temps de décapage de l'appareil et la profondeur d'analyse, un cratère profond est réalisé au ToF-SIMS et la profondeur de ce dernier est mesurée par profilométrie mécanique. Pour ce cas précis, aucune distinction n'est faite entre l'oxyde et la partie métallique. Pour cette étude, la vitesse de décapage pour l'échantillon Référence a été évaluée à  $0,36 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cette valeur sera ensuite utilisée pour tous les autres échantillons.

La *Figure 2-30* présente les profils de l'ion  $\text{Al}_2^+$  pour l'échantillon Référence poli et pré-traité. Sur ces profils, l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est également mise en évidence, avec une épaisseur qui évolue de 8 nm à 31 nm. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées par XPS ce qui peut être expliqué par le fait que la vitesse de  $0,36 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  est moyennée sur toute l'épaisseur d'analyse. Or, il est probable que la vitesse de décapage du ToF-SIMS soit différente dans l'oxyde et dans le métal. De plus, les analyses ne sont pas réalisées immédiatement après polissage ou après dégraissage et décapage. Le temps d'attente entre les préparations et l'analyse a aussi une influence sur l'épaisseur des couches d'oxyde. Ces valeurs permettent tout de même de comparer qualitativement les différentes épaisseurs de couches d'oxyde.

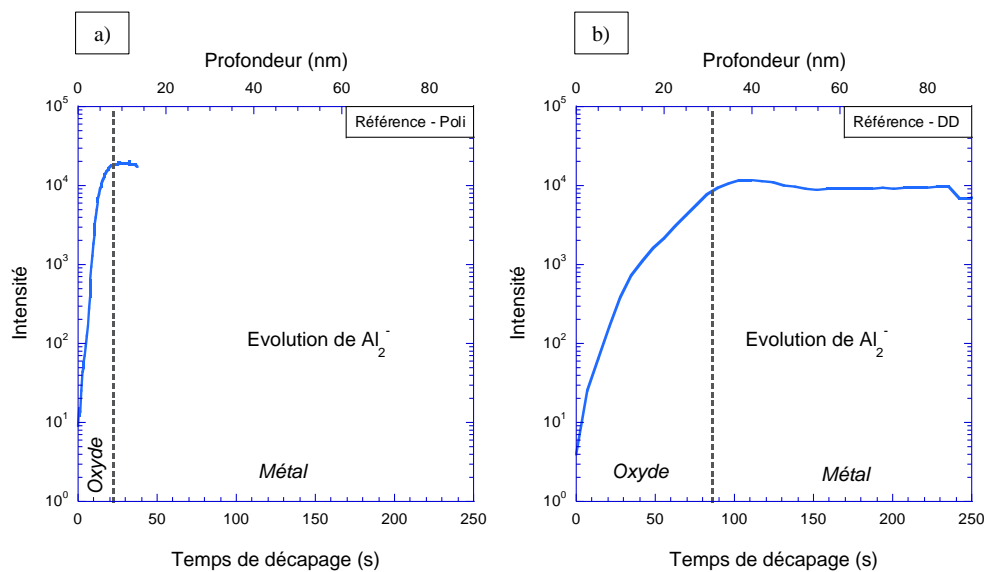


Figure 2-30 : Profils  $Al_2^-$  obtenus par ToF-SIMS pour l'échantillon Référence a) poli et b) dégraissé et décapé (DD).

Hughes *et al.* notent aussi une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde sur un alliage d'aluminium 2024 T3 décapé dans un bain contenant de l'acide nitrique par rapport à un échantillon seulement dégraissé. En effet, les auteurs mesurent une couche d'oxyde de 17 nm après 10 minutes de décapage acide alors que son épaisseur était comprise entre 4,1 et 6,5 nm à la suite de l'étape de dégraissage alcalin [164].

## 1.2. CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE DE LA SURFACE PRÉ-TRAITÉE

La Figure 2-31a présente une micrographie de la surface de l'échantillon Référence à la suite des pré-traitements. Comme cela a largement été décrit dans la littérature, de nombreux trous sont laissés suite au déchaussement des particules intermétalliques grossières, preuve d'un couplage galvanique entre les précipités et la matrice d'aluminium dans les bains acides de décapage [113, 135, 138-141]. Cette observation se retrouve également sur l'image réalisée en AFM (Figure 2-31b) où les trous laissés par les particules sont visibles et mènent à une augmentation de la rugosité de surface [133].



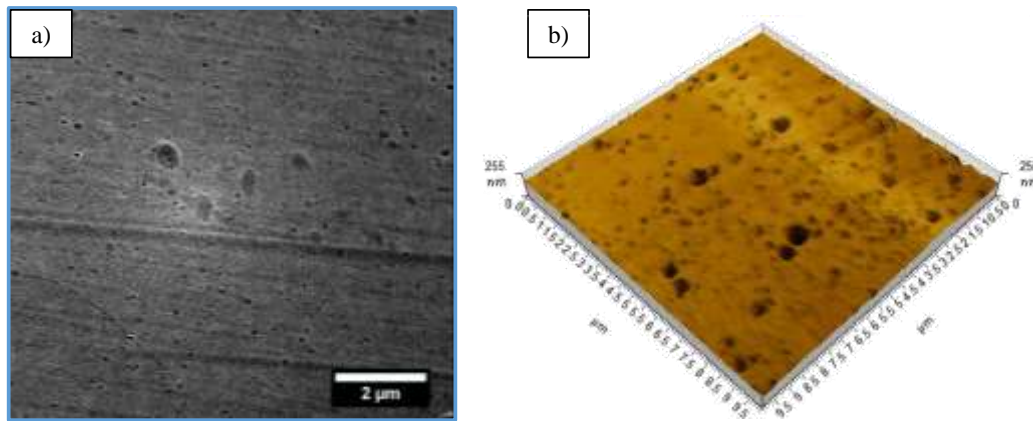


Figure 2-31 : a) Micrographie MEB et b) image de la surface obtenue par AFM pour l'échantillon Référence à la suite des pré-traitements.

Lors de l'observation plus fine de la surface dégraissée et décapée, la présence de « scallops » est remarquée (Figure 2-32a). Cette morphologie, caractéristique des surfaces pré-traitées, se retrouve aussi à l'intérieur des trous laissés par les particules intermétalliques grossières comme le montre la Figure 2-32b. Ces dernières sont surtout retirées lors de l'étape de décapage, ce qui indique que les « scallops » se forment aussi lors de cette étape de pré-traitement. En effet, le dégraissage alcalin n'a pas pour but d'attaquer fortement la matrice d'aluminium contrairement au décapage acide.

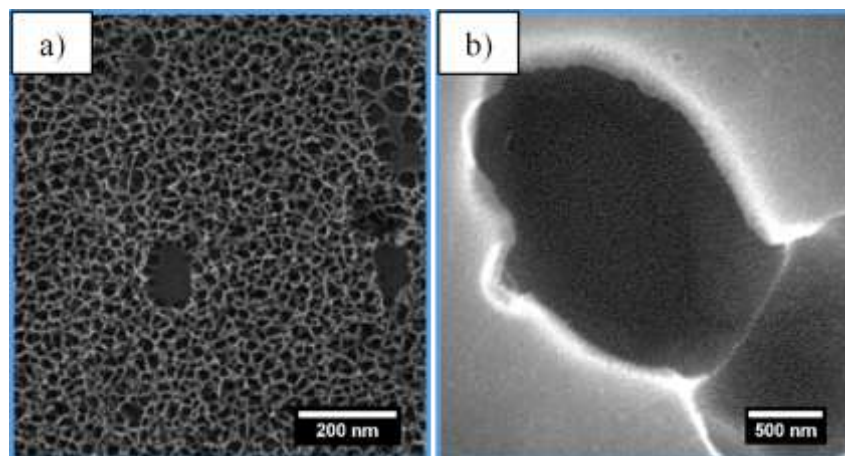


Figure 2-32 : Micrographies MEB a) de la matrice et b) à l'intérieur des trous laissés par les intermétalliques grossiers de l'échantillon Référence à la suite des pré-traitements.

Les pré-traitements ont donc un effet significatif sur l'oxyde présent en surface des échantillons mais aussi sur la surface métallique elle-même. Il est donc judicieux de s'intéresser à l'influence de ces traitements sur la chimie de surface, et cela en fonction de la composition initiale et de la microstructure des surfaces des échantillons traités. Les deux éléments d'alliage majoritaires dans l'alliage d'aluminium 2024 sont le magnésium (environ 1,5 % pds) et le cuivre (environ 4,5 % pds). Il est donc nécessaire d'évaluer leur influence sur la réactivité de l'alliage dans

les bains de pré-traitements. Pour cela, des microstructures modèles ont été préparées afin de modifier la teneur et la distribution en magnésium (échantillons remis en solution) et en cuivre (échantillons revenus) des échantillons à partir d'un alliage d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3. Les microstructures modèles ont été précisément décrites dans la *Partie 1* de ce manuscrit.

## II. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR L'ÉCHANTILLON REMIS EN SOLUTION

Pour rappel, l'idée est ici de comprendre l'influence du magnésium sur la réactivité de l'alliage lors des pré-traitements et, éventuellement, sur la croissance de la couche de conversion. Dans ce but, des échantillons modèles dits « Remis en solution » ont été préparés. Dans un premier temps, il est important de caractériser leur surface après un simple polissage, afin de connaître les changements induits par le traitement thermique et pour pouvoir ensuite comparer les effets des pré-traitements sur l'échantillon Remis en solution par rapport à l'échantillon Référence.

### II.1. IMPACT DU TRAITEMENT THERMIQUE DE MISE EN SOLUTION

Le traitement de mise en solution est un traitement thermique à 494 °C à partir de l'échantillon Référence (AA2024 T3). Le traitement a pour but de faire croître une épaisse couche d'oxyde à la surface de l'échantillon. Cette couche d'oxyde est supposée s'enrichir en magnésium pendant sa croissance, ce qui devrait générer un appauvrissement en magnésium en extrême surface des échantillons.

#### II.1.1. ÉVOLUTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE

Afin de vérifier l'impact du traitement de mise en solution sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, des analyses XPS ont été réalisées. Les résultats obtenus seront comparés à ceux de l'échantillon Référence poli. Pour ce faire, les échantillons Remis en solution ont été polis avant d'être placés dans le four. Aucun polissage après le traitement thermique n'a été réalisé afin de ne pas supprimer la couche appauvrie en magnésium. Les résultats, présentés en *Figure 2-33*, mettent en évidence la présence logique d'une couche d'oxyde plus épaisse sur l'échantillon Remis en solution par rapport à l'échantillon de référence. En effet, le signal de l'aluminium métallique de l'échantillon Remis en solution est très faible comparé à celui de l'échantillon Référence. De plus, pour l'échantillon Remis en solution, le rapport entre l'aire associée au pic de l'aluminium métallique et celle associée au pic de l'aluminium oxydé indique que l'analyse XPS a été réalisée en grande partie dans l'oxyde (*Figure 2-33b*).

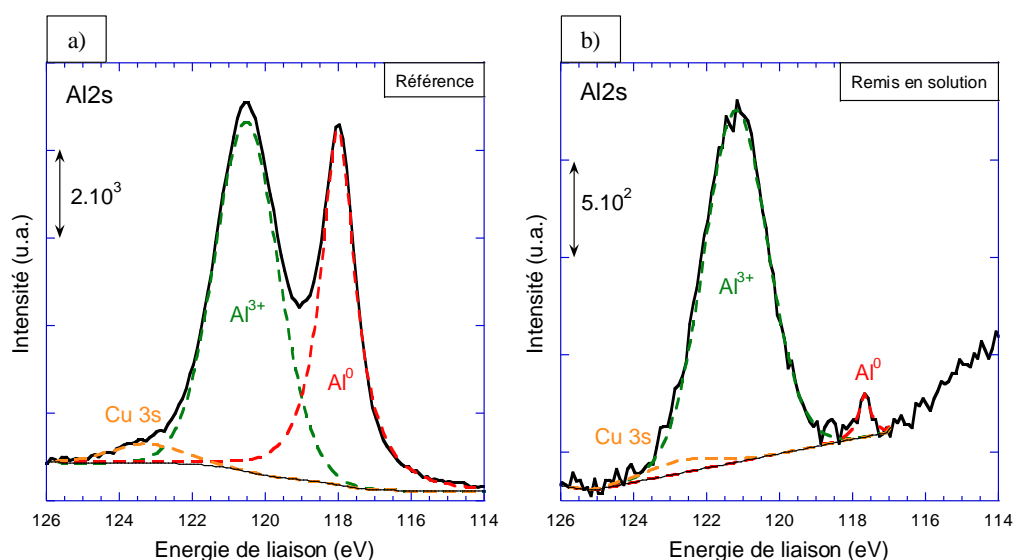


Figure 2-33 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenu par XPS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution.

Le signal de l'aluminium a aussi été mesuré en profondeur à l'aide d'une analyse ToF-SIMS, et les résultats, présentés en Figure 2-34, confirment l'épaississement de la couche d'oxyde. En effet, les profondeurs des interfaces métal/oxyde, estimées au ToF-SIMS, sont respectivement de 8 nm et de 36 nm pour l'échantillon Référence et l'échantillon Remis en solution.

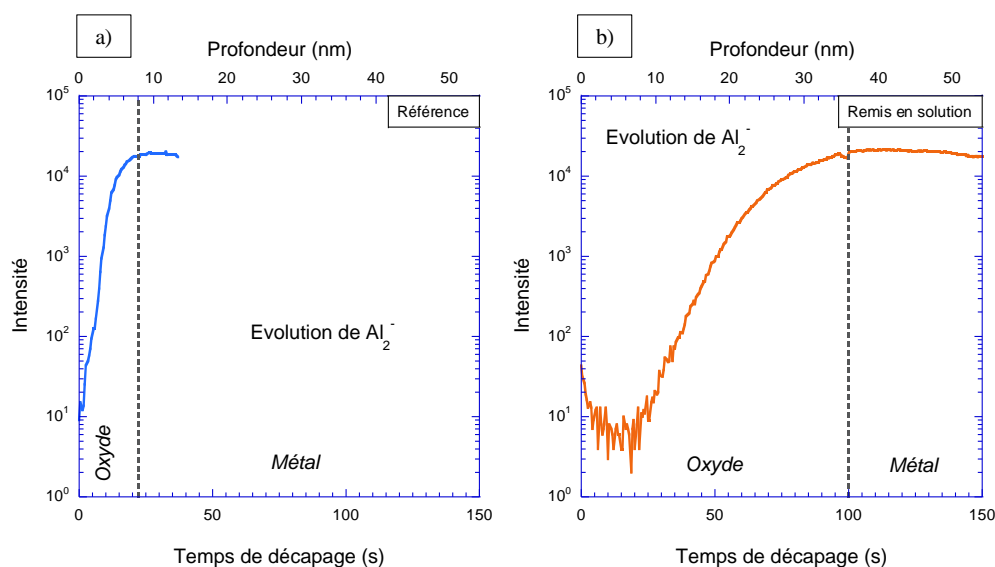


Figure 2-34 : Profils  $Al_2^-$  obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution.

Une première conséquence du traitement de remise en solution a été vérifiée. Il est maintenant question de connaître l'évolution de la répartition du magnésium dans l'oxyde et au niveau de l'extrême surface métallique.

### II.1.2. ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN MAGNÉSIMUM EN SURFACE DES ÉCHANTILLONS

La *Figure 2-35* présente les spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p pour l'échantillon Référence et l'échantillon Remis en solution. Les deux pics présents sur la *Figure 2-35a* ont été identifiés à l'aide de bases de données et de la littérature. Ils correspondent au magnésium métallique, pour une énergie de liaison d'environ 49,7 eV, et au magnésium oxydé, pour une énergie de liaison d'environ 51,4 eV [165, 166]. Ainsi, pour l'échantillon Référence, on note la présence de magnésium oxydé dans la couche d'oxyde et la présence de magnésium métallique dans l'extrême surface de l'échantillon. Pour ce qui concerne l'échantillon Remis en solution, la présence d'un seul pic est remarquée. Ce pic apparaît pour une énergie de liaison d'environ 51,4 eV et peut donc être attribué à du magnésium oxydé (*Figure 2-35b*).

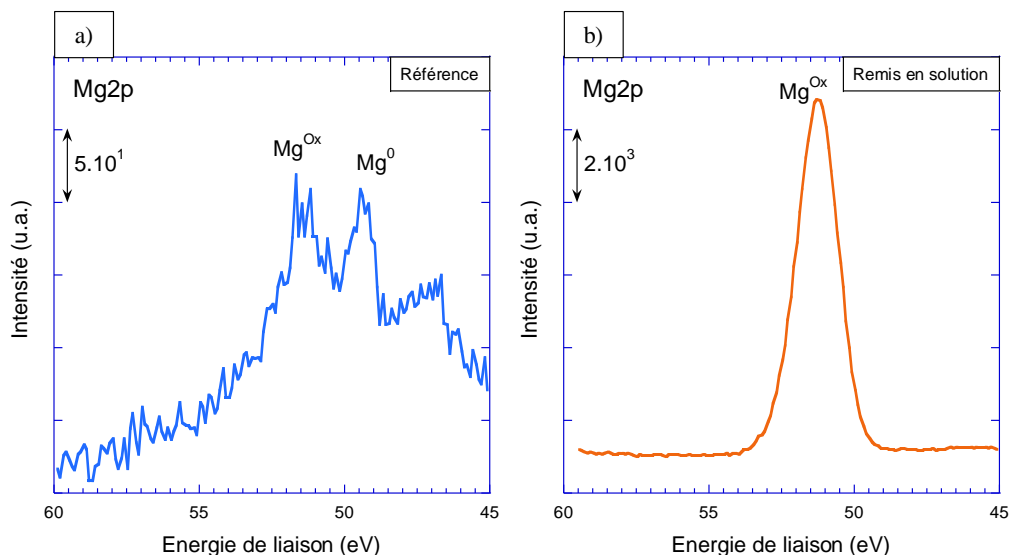


Figure 2-35 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p obtenu par XPS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution.

Comme indiqué précédemment, une grande partie de la mesure XPS de l'échantillon Remis en solution a été effectuée dans l'oxyde. Pour obtenir des informations de la surface métallique, un décapage à l'intérieur de l'appareil a été réalisé pendant 60 s afin d'éliminer une partie de l'oxyde et ainsi analyser le métal. À la suite de cette étape, une nouvelle analyse XPS a été conduite et la déconvolution du spectre à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s, présentée en *Figure 2-36b*, permet d'observer que le pic correspondant à l'aluminium métallique est beaucoup plus intense. Dans ce cas, l'analyse XPS permet donc d'évaluer la composition chimique de la partie métallique.

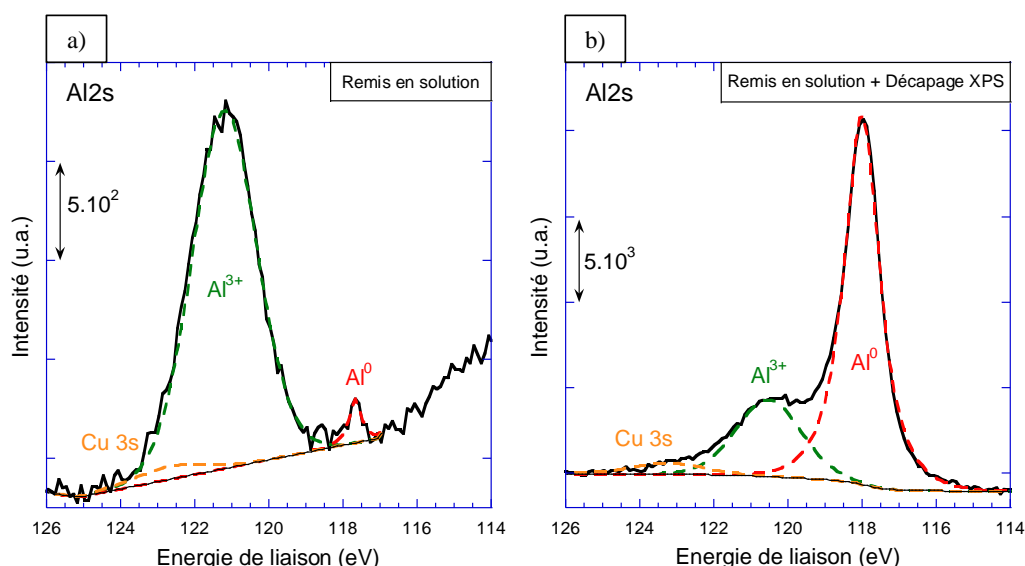


Figure 2-36 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenus par XPS pour les échantillons a) Remis en solution et b) Remis en solution ayant subi un décapage à l'aide de l'XPS.

Finalement, une nouvelle analyse à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p est réalisée ; les résultats sont présentés en Figure 2-37. Comme avant le décapage de 60 s dans l'XPS, le spectre Mg2p de l'échantillon remis en solution ne présente qu'un seul pic. Ce pic est attribué au magnésium oxydé provenant de la couche d'oxyde résiduelle. De plus, le pic est symétrique et ne présente aucun épaulement, ce qui permet d'affirmer qu'il n'y a pas de magnésium métallique en extrême surface de l'échantillon Remis en solution.

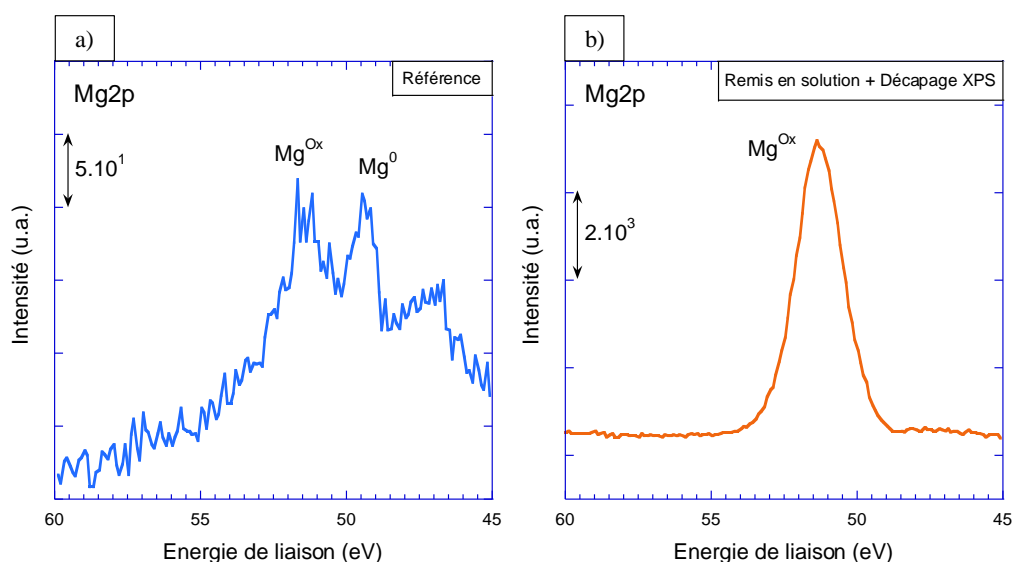


Figure 2-37 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p obtenus par XPS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution ayant subi un décapage à l'aide de l'XPS.

L'échantillon modèle Remis en solution présente donc, comme attendu, une couche d'oxyde enrichie en magnésium et une extrême surface qui en est appauvrie. La répartition du magnésium

dans l'alliage ayant été ainsi modifiée, il est désormais possible de connaître l'influence de cet élément d'alliage sur la réactivité des matériaux dans les bains de pré-traitements, et éventuellement, dans un second temps, sur la croissance de la couche de conversion.

## II.2. EFFET DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA COUCHE D'OXYDE

### II.2.1. IMPACT DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE

À la suite du traitement de mise en solution, les échantillons sont dégraissés et décapés. Tout d'abord, l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde suite aux traitements de dégraissage et de décapage a été évaluée. À la suite des pré-traitements, l'épaisseur de la couche d'oxyde de l'échantillon Remis en solution a diminué, comme le souligne l'augmentation du signal de l'aluminium métallique par rapport à celui de l'aluminium oxydé sur la *Figure 2-38*.

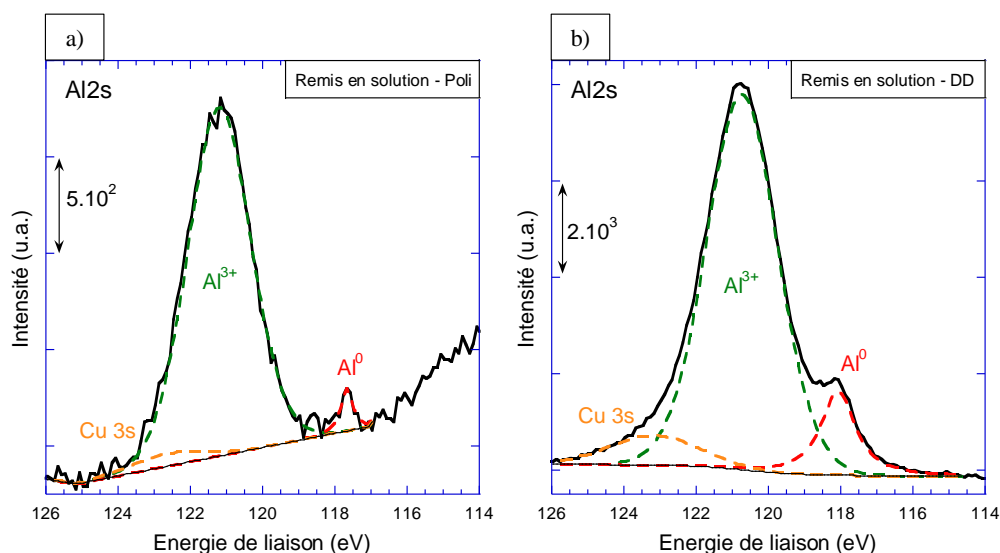


Figure 2-38 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenus par XPS pour l'échantillon Remis en solution a) poli et b) dégraissé et décapé (désigné par DD).

Afin de caractériser cette diminution d'épaisseur, un profil ToF-SIMS a été réalisé et est présenté en *Figure 2-39*. Tout d'abord, la position de l'interface métal/oxyde de l'échantillon Remis en solution indique une légère diminution de l'épaisseur de l'oxyde après les pré-traitements, la profondeur à laquelle se situe l'interface passant de 36 nm à 32 nm (comme indiqué par la double échelle). De plus, on note sur la *Figure 2-39b*, qu'à la suite des étapes de dégraissage et de décapage, les échantillons Référence et Remis en solution possèdent une couche d'oxyde avec des épaisseurs équivalentes.

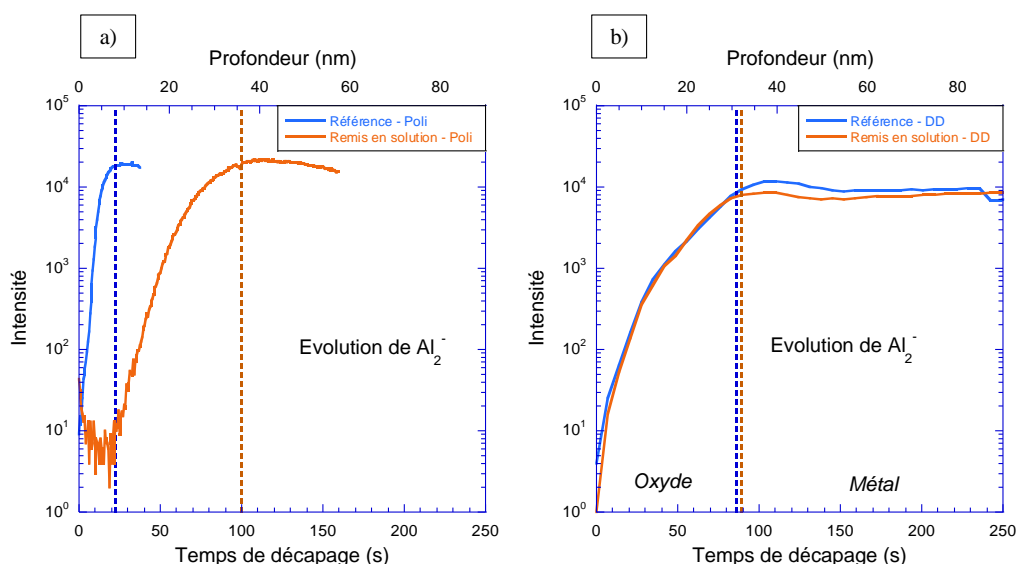


Figure 2-39 : Profils  $Al_2^-$  obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons Référence et Remis en solution a) polis et b) dégraissés et décapés (DD).

Ce résultat laisse donc penser que la couche d'oxyde se reformant en surface des échantillons à la sortie du bain de décapage serait similaire pour les deux échantillons. Pour vérifier cette hypothèse, il est donc nécessaire de caractériser chimiquement ces couches d'oxyde, ainsi que la surface sur laquelle elles se sont développées.

## II.2.2. IMPACT DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA COMPOSITION DE LA SURFACE

### II.2.2.1. ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN MAGNÉSIUM À LA SUITE DES PRÉ-TRAITEMENTS

Afin de connaître la teneur en magnésium dans la couche d'oxyde et en extrême surface des échantillons prétraités, les spectres XPS du magnésium  $Mg2p$ , pour l'échantillon Référence et l'échantillon Remis en solution, sont analysés et présentés en Figure 2-40.

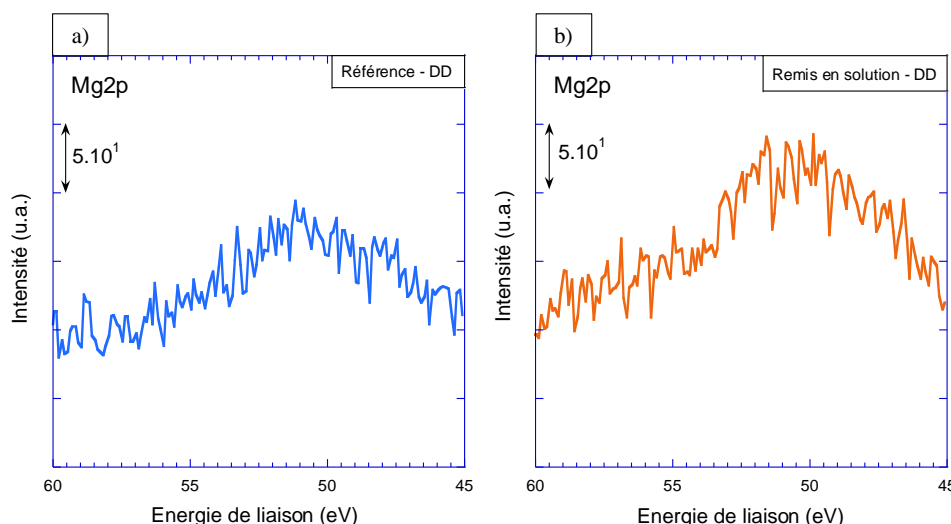


Figure 2-40 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p obtenus par XPS pour les échantillons pré-traités a) Référence et b) Remis en solution.

Dans les deux cas, le signal du magnésium est très faible et bruité. Ce signal indique qu'il n'y a pas ou très peu de magnésium, oxydé ou métallique, détecté dans la couche d'oxyde et dans le métal sous-jacent [119, 142]. Hughes *et al.* ont réalisé des mesures au cours du traitement de décapage acide et notent une diminution de la teneur en magnésium au cours du temps d'immersion dans le bain comme l'indiquent les valeurs reportées dans le *Tableau 2-2* [164]. Le magnésium est très réactif du fait de son potentiel standard très négatif ; en effet, à pH acide, cet élément est dans son domaine de corrosion seulement. Ainsi, dans les bains de pré-traitement, le magnésium s'oxyde pour laisser un film d'oxyde et une extrême surface métallique appauvrie en cet élément d'alliage. Les résultats montrent donc qu'il sera impossible d'accéder à l'influence du magnésium sur la croissance de la couche de conversion. Effectivement, comme indiqué précédemment, il était possible de penser que, selon les conditions de stockage, une tôle d'aluminium pouvait développer une couche d'oxyde épaisse, à l'origine d'un appauvrissement en magnésium de l'extrême surface métallique ; cela aurait pu influencer la croissance de la couche de conversion ultérieurement. Or, les résultats montrent que les pré-traitements entraînent eux-mêmes un appauvrissement en magnésium, gommant par là-même les effets recherchés avec le traitement de remise en solution.

Tableau 2-2 : Évolution de la concentration en magnésium au cours du décapage acide [164].

Temps de décapage acide	Teneur en Mg en surface
5 s	11,3 at. %
7 min	4,6 at. %
10 min	2,6 at. %



### II.2.2.1. ÉVOLUTION DE LA TENEUR EN CUIVRE À LA SUITE DES PRÉ-TRAITEMENTS

Pour compléter cette analyse, la teneur en cuivre de la couche d'oxyde et du substrat sous-jacent après les étapes de pré-traitement a été évaluée. En effet, le traitement de remise en solution réalisé pour modifier la teneur en magnésium des couches superficielles a aussi pour conséquence de remettre le cuivre en solution solide. À la suite de ce traitement, les échantillons remis en solution sont stockés pendant 4 jours afin d'obtenir une microstructure maturée stabilisée, supposée équivalente dans le volume à celle de l'échantillon de référence. De fait, et comme observé dans la partie précédente, les échantillons Référence et Remis en solution possèdent une microstructure équivalente dans le volume. On n'attend donc aucune différence pour ce qui concerne le cuivre entre les échantillons référence et Remis en solution. Ceci doit cependant être vérifié. Il est donc ici question de se focaliser sur la composition en cuivre de la surface et son évolution au cours des pré-traitements.

La *Figure 2-41* présente l'analyse XPS des échantillons Référence et Remis en solution à la suite des étapes de pré-traitement. L'orbitale 2p du cuivre est décomposée en un doublet : Cu2p<sub>3/2</sub> et Cu2p<sub>1/2</sub>. Étant donné que les énergies de liaison du cuivre métallique et du cuivre oxydé sont très proches et que les signaux sont faibles, aucune déconvolution du pic ne peut être réalisée. Il faut donc compléter cette étude à l'aide du spectre Auger du cuivre où le pic à environ 570 eV indique la présence de cuivre métallique.

Les spectres du cuivre Cu2p pour les deux échantillons sont similaires (*Figure 2-41a* et *Figure 2-41c*). De plus, les spectres Auger semblent être composés de plusieurs pics indiquant que du cuivre est présent, à l'état métallique et oxydé, sur les échantillons Référence comme Remis en solution (*Figure 2-41b* et *Figure 2-41d*).

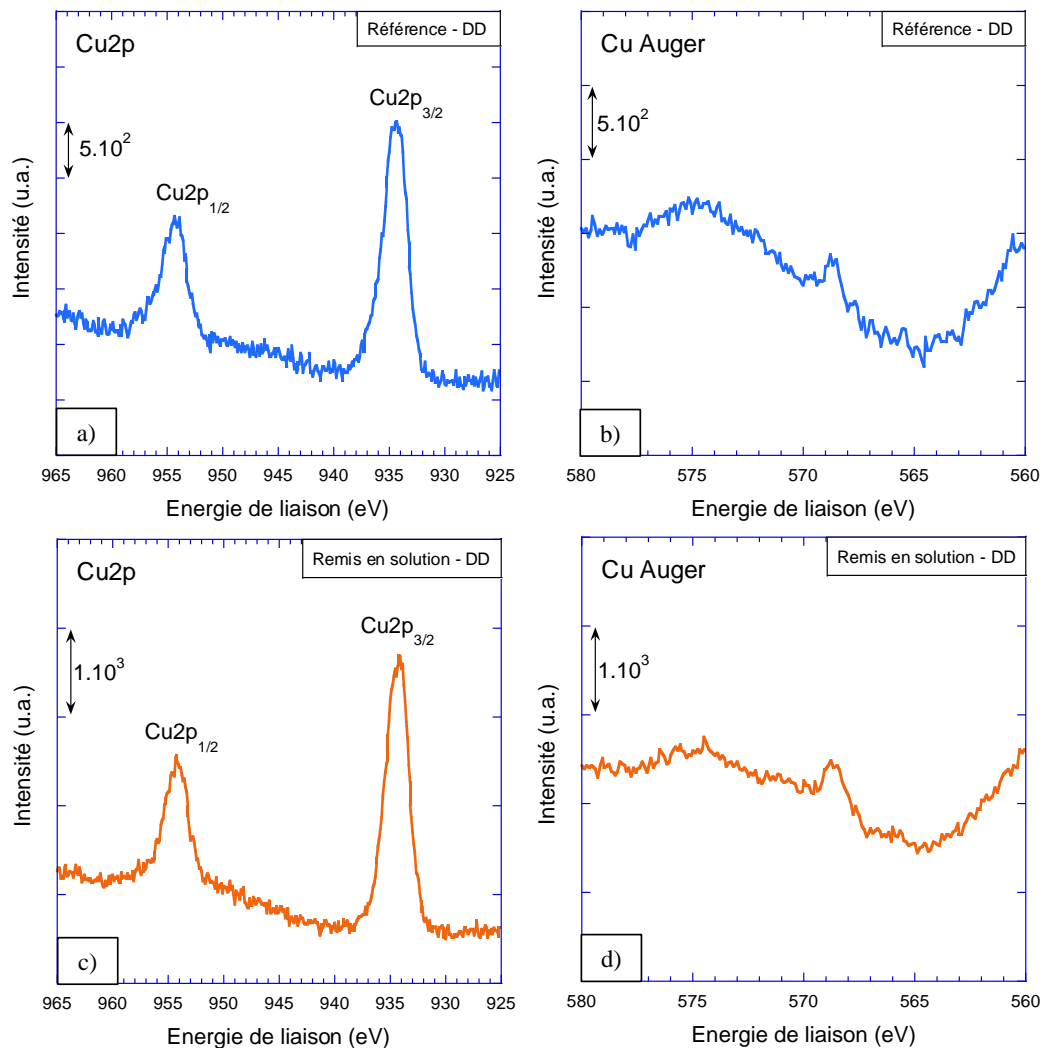


Figure 2-41 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du cuivre Cu2p obtenus par XPS pour l'échantillon a) Référence DD et b) le spectre Auger associé. Résultats analogues pour l'échantillon Remis en solution DD : c) XPS et d) le spectre Auger associé.

Le taux de cuivre est un paramètre important sur la croissance de la couche de conversion et surtout le cuivre participant aux réactions d'oxydo-réduction appelé cuivre électro-actif. Aussi, l'étude a été complétée par une détermination précise du taux de cuivre en surface pour les deux échantillons. Afin d'accéder à ce taux de cuivre, des essais de voltampérométrie cyclique ont été réalisés dans une solution tampon de borax et d'acide borique. Comme présenté dans le chapitre précédent, seul le troisième cycle est étudié : un exemple de courbe tracée pour l'échantillon Référence est proposé en *Figure 2-42a*. Les résultats pour les échantillons Référence et Remis en solution sont ensuite reportés en *Figure 2-42b*. Tout d'abord, on note une différence pour les échantillons avant les pré-traitements avec une plus faible valeur du taux de cuivre électro-actif pour l'échantillon Remis en solution. Cela s'explique par la présence d'une couche d'oxyde de plus forte épaisseur sur cet échantillon, due au traitement thermique, et mise en évidence

précédemment. Cette couche d'oxyde masque ainsi la réponse du cuivre présent en surface de la partie métallique.

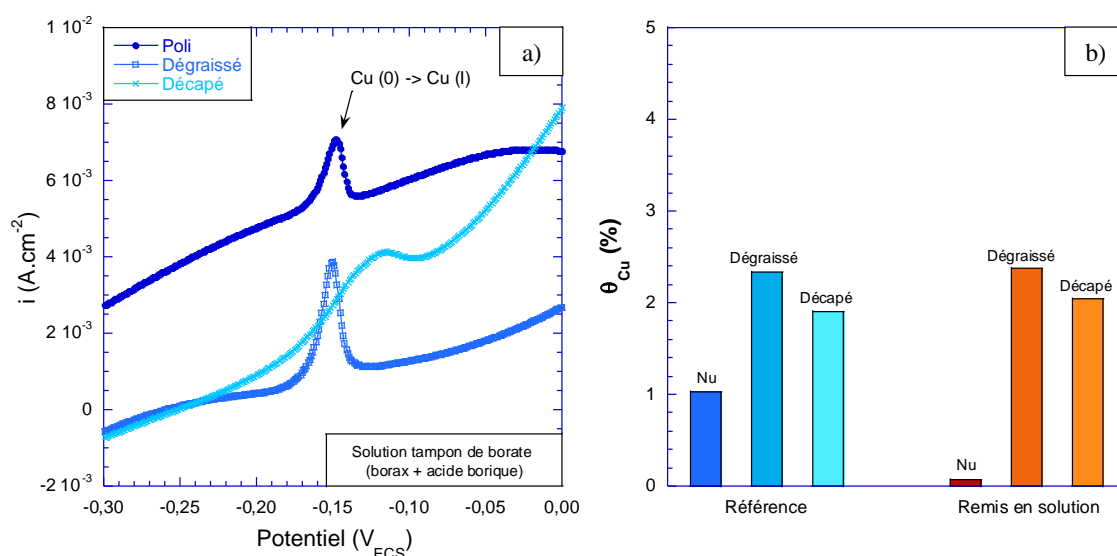


Figure 2-42 : a) Exemple de courbes de voltampérométrie cyclique pour l'échantillon Référence et b) taux de cuivre électro-actif pour les échantillon Référence et Remis en solution en fonction des étapes de pré-traitement.

Malgré cette différence, une tendance similaire est observée pour les deux échantillons, à savoir une augmentation du taux de cuivre électro-actif après le dégraissage suivie d'une diminution de ce dernier à la suite du décapage. Comme l'ont montré Scully *et al.*, le taux de cuivre déterminé par cette méthode peut être attribué aux particules intermétalliques riches en cuivre et/ou au cuivre redéposé sur la surface des échantillons en raison de phénomènes de corrosion affectant en particulier les particules intermétalliques grossières lors des étapes de pré-traitement [113, 150]. L'augmentation du taux de cuivre électro-actif à la suite du dégraissage est associée à la réactivité des particules intermétalliques grossières dans ce bain [63, 115, 154, 167]. Enfin, la diminution du taux de cuivre à la suite du décapage est liée tout d'abord au fait que les particules intermétalliques grossières sont déchaussées de la surface métallique ; par ailleurs, le fer présent en solution limite aussi la redéposition du cuivre. Cependant, les taux de cuivre mesurés après décapage sont tout de même élevés et témoignent d'une redéposition du cuivre en surface des échantillons non négligeable. Ainsi, le décapage ne permet pas de ramener le taux de cuivre électro-actif à sa valeur initiale et la surface des échantillons se trouve donc enrichie en cuivre à la suite des pré-traitements. Il est tout de même important de noter que la valeur du taux de cuivre est similaire pour l'échantillon Référence et l'échantillon Remis en solution après les pré-traitements.

Pour conclure, le traitement de mise en solution a donc appauvri la surface de l'échantillon en magnésium. Cependant, lors des traitements de dégraissage et de décapage, la surface de l'échantillon Référence a aussi été appauvrie en magnésium du fait de la forte réactivité de cet élément ; le magnésium se trouvant dans son domaine de corrosion pour un pH très acide tel que celui du bain de décapage. Finalement, les deux surfaces possèdent une composition similaire en magnésium mais aussi en cuivre menant à la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur identique. La réactivité des échantillons dans les bains de dégraissage et de décapage ne permettra donc pas d'accéder, dans les conditions de l'étude, à l'influence du magnésium sur la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent.

### III. INFLUENCE DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LES ÉCHANTILLONS REVENUS

Les deux éléments d'alliage principaux pour l'alliage 2024 sont le cuivre et le magnésium. Les résultats précédents concernaient l'influence du magnésium sur la réactivité de l'alliage dans les bains de pré-traitement. Il s'agit maintenant d'étudier le rôle du cuivre. Pour ce faire, comme cela a été expliqué dans la partie I, des échantillons revenus ont été préparés de façon à modifier la distribution du cuivre dans l'alliage et pouvoir étudier comment cela impactera la réactivité du matériau dans les bains de pré-traitement et éventuellement ensuite la croissance de la couche de conversion. En premier lieu, la surface des échantillons Revenus a été caractérisée afin d'accéder aux changements induits par le traitement thermique par comparaison avec l'échantillon Référence.

#### III.1. IMPACT DU TRAITEMENT THERMIQUE DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

Le traitement de revenu est un traitement thermique à 190 °C à partir de l'échantillon Référence (AA2024 T3). Ce traitement a pour but de faire précipiter le cuivre présent en solution solide. En modifiant la durée du traitement de revenu, plusieurs microstructures modèles sont obtenues avec des répartitions différentes en cuivre. Les résultats présentés ci-après concernent l'alliage revenu pendant 12h ; ils sont considérés comme représentatifs des résultats obtenus pour tous les échantillons revenus.

La *Figure 2-43* représente les profils  $Al_2^-$  obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons Référence et Revenu – 12h. On note une légère augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui passe de 8 nm à 10 nm après 12 heures de traitement de revenu. Ce traitement est, comme celui de mise en solution, réalisé dans une étuve sous air ce qui favorise la croissance de la couche

d'oxyde. Le traitement de revenu étant réalisé à plus faible température que celui de mise en solution, la croissance de la couche d'oxyde reste plus faible que pour l'échantillon Remis en solution.

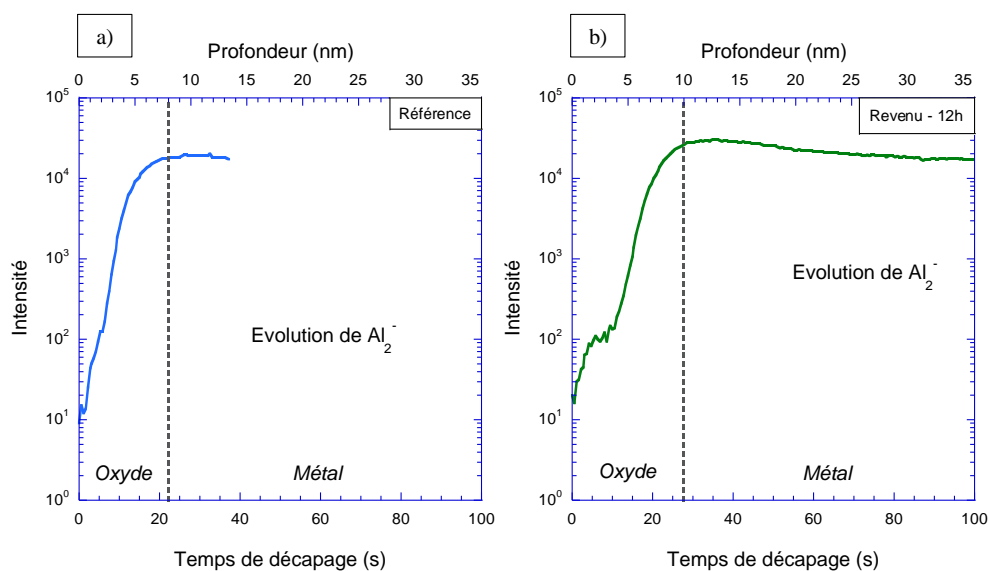


Figure 2-43 : Profils  $Al_2^-$  obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons a) Référence et b) Revenus - 12h.

Les spectres XPS des échantillons Référence et Revenus - 12h sont représentés en Figure 2-44a et Figure 2-44b. Les valeurs des intensités des pics  $Cu2p_{3/2}$  et  $Cu2p_{1/2}$  ne peuvent pas être comparées pour ces deux échantillons car les couches d'oxyde à leur surface n'ont pas la même épaisseur. Cependant, les spectres Auger (Figure 2-44c et Figure 2-44d) permettent d'identifier la présence de cuivre métallique en surface des échantillons Référence et Revenus - 12h.

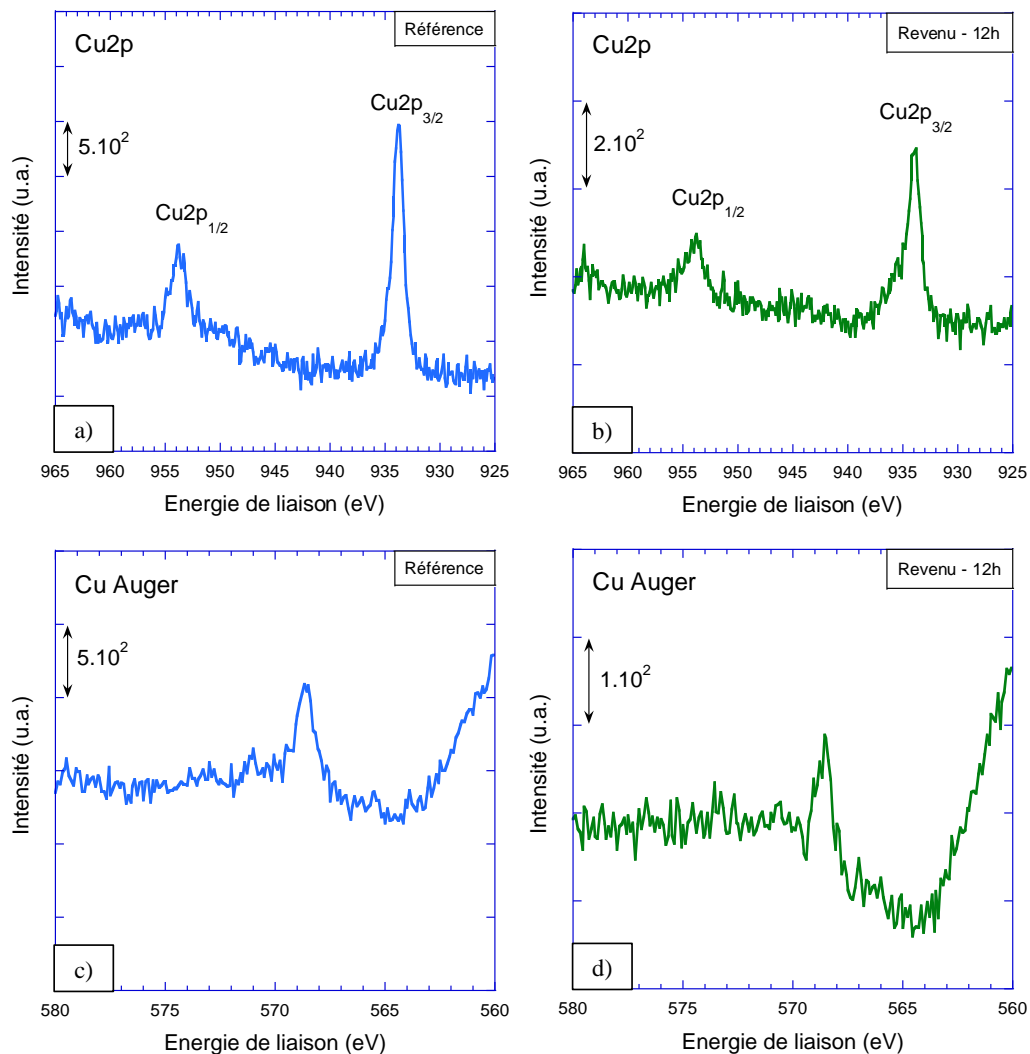


Figure 2-44 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du cuivre Cu2p obtenus par XPS pour l'échantillon a) Référence et b) Revenu - 12h. Spectres Auger du cuivre associés pour l'échantillon c) Référence et d) Revenu - 12h.

Afin de comparer la teneur en cuivre en surface des échantillons en fonction de la durée de traitement de revenu, des essais de voltampérométrie cyclique ont été réalisés ; les résultats sont reportés sur la Figure 2-45. Dans un premier temps, il faut noter que les valeurs du taux de cuivre électro-actif obtenues pour les échantillons vieillis, et mesurées avant les pré-traitements, sont plus faibles que celles de l'échantillon Référence. Cette différence est expliquée par la présence d'une couche d'oxyde plus épaisse sur les échantillons vieillis du fait des traitements thermiques. On peut donc supposer que cette couche d'oxyde masque certains précipités riches en cuivre lors des essais de voltampérométrie cyclique.

De plus, une augmentation du taux de cuivre électro-actif est observée lorsque la durée de revenu augmente. Pour des faibles durées du traitement de durcissement structural, le cuivre est majoritairement contenu dans la solution solide d'aluminium et ne participe donc pas directement aux réactions d'oxydo-réduction qui se produisent en surface des échantillons. Plus la durée de

traitement de revenu augmente, plus le cuivre précipite et plus les précipités grossissent. Comme cela a été expliqué par Birbilis *et al.* pour comprendre l'évolution du comportement en corrosion d'échantillons d'alliages modèles revenus, Al-2,96Mg-0,42Cu-0,12Si et Al-1,1Cu-1,7Mg, les précipités durcissants et intergranulaires riches en cuivre commencent à agir comme des entités électrochimiques à part entière dès que leur taille atteint 8 nm [114, 115]. Ainsi, après les processus de dissolution sélective qui conduisent à leur enrichissement en cuivre, les précipités nanométriques de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg jouent le rôle de surface cathodique et participent donc aux réactions électrochimiques, ce qui conduit à une augmentation du signal du cuivre électro-actif. Plus la durée de traitement de revenu augmente, plus le nombre de précipités dont la taille dépasse 8 nm augmente. Il en résulte donc une augmentation continue de la valeur du taux de cuivre électro-actif avec la durée de traitement thermique.

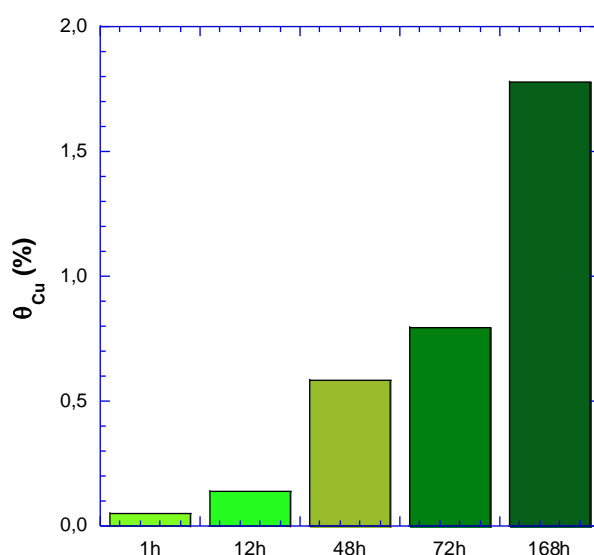


Figure 2-45 : Évolution du taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons en fonction de la durée de revenu à 190 °C par voltampérométrie cyclique.

### III.1. EFFET DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA COUCHE D'OXYDE ISSUE DU TRAITEMENT THERMIQUE DE DURCISSEMENT STRUCTURAL (REVENU)

#### III.1.1. IMPACT DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'OXYDE

Les spectres Al2s des échantillons Référence et Revenu – 12h à la suite des pré-traitements sont représentés en *Figure 2-46*. Par comparaison entre les aires des pics de l'aluminium oxydé et de l'aluminium métallique, on remarque que le signal correspondant à l'oxyde de l'échantillon Revenu – 12h est plus important que celui de l'échantillon Référence. Cette information indique que la couche d'oxyde se formant à la suite des pré-traitements est plus importante sur

l'échantillon vieilli à 190 °C. Cette couche d'oxyde se forme au détriment de l'aluminium métallique provenant de la surface de l'échantillon ; ainsi plus les échantillons sont réactifs et plus la couche d'oxyde formée en surface sera épaisse. On comprend donc que l'échantillon Revenu - 12h est plus réactif que l'échantillon de référence dans les bains de pré-traitement du fait de sa microstructure particulière riche en précipités durcissants et intergranulaires.

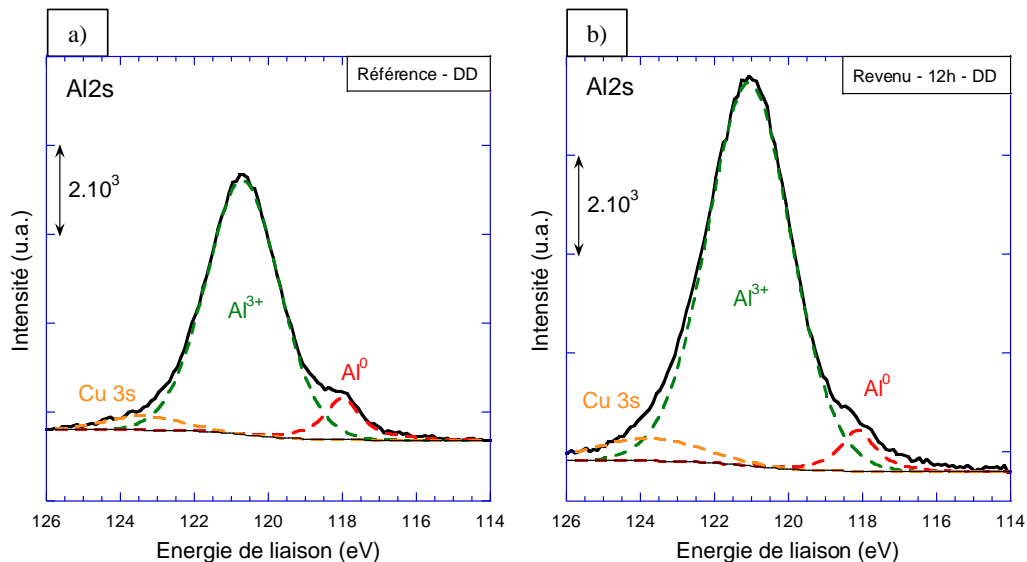


Figure 2-46 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenu par XPS pour les échantillons pré-traités a) Référence et b) Revenu - 12h.

### III.1.2. IMPACT DES PRÉ-TRAITEMENTS SUR LA COMPOSITION DE LA COUCHE D'OXYDE

Les résultats des analyses ToF-SIMS menées pour les échantillons Référence et Revenu - 12h rendent compte de la modification de la répartition du cuivre dans l'alliage à la suite du traitement thermique et des pré-traitements chimiques (Figure 2-47). Tout d'abord, deux zones se distinguent sur l'échantillon Référence : on observe ainsi un premier enrichissement en cuivre dans la couche d'oxyde et un second au niveau de l'interface métal/oxyde indiquant un enrichissement en cuivre en surface sous forme de cuivre métallique et d'oxyde de cuivre. Ce profil particulier n'est pas observé sur l'échantillon Revenu - 12h. Pour cet alliage modèle, les valeurs d'intensité sont légèrement supérieures à l'échantillon Référence et, comme la couche d'oxyde est de plus grande épaisseur, l'enrichissement en cuivre est présent sur une profondeur plus importante.



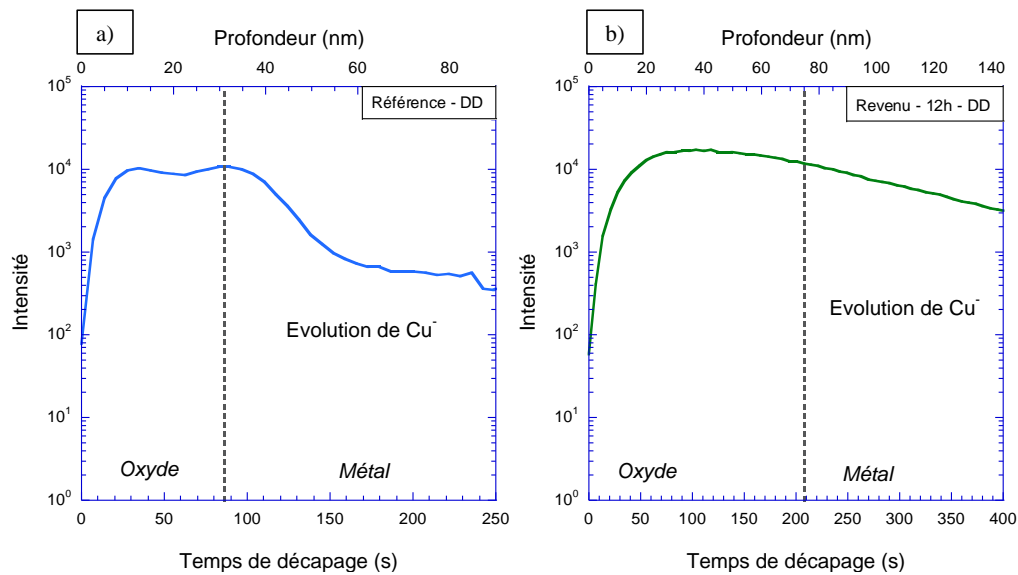


Figure 2-47 : Profils Cu obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons pré-traités a) Référence et b) Revenus – 12h.

Cependant, l'échantillon Revenu – 12h ne présente pas de diminution rapide du signal de l'ion Cu<sup>+</sup> à partir de l'interface métal/oxyde, comme on peut le voir pour l'échantillon Référence. Cette décroissance particulière du profil obtenu par ToF-SIMS rend compte d'une rugosité de surface importante. Ainsi, il est nécessaire de caractériser plus finement la rugosité et le taux de cuivre en surface des échantillons vieillis à 190 °C.

### III.1.2.1. ÉVOLUTION DE LA RUGOSITÉ

Afin d'analyser la rugosité de la surface à la suite des pré-traitements, des mesures AFM ont été réalisées sur les échantillons Référence et Revenu – 12h (Figure 2-48). La rugosité de l'échantillon Revenu – 12h est doublée par rapport à celle de l'échantillon Référence.

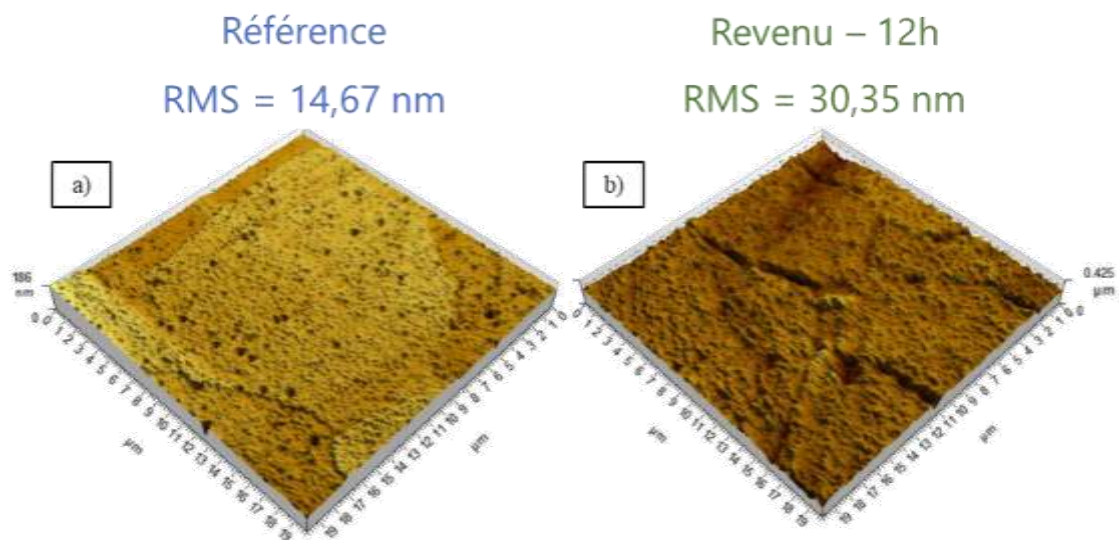


Figure 2-48 : Images obtenues par AFM de la surface des échantillons a) Référence et b) Revenu – 12h à la suite des pré-traitements.

Cette augmentation de la rugosité est due à deux échelles de couplage galvanique. Tout d'abord, un couplage à l'intérieur des grains, entre les précipités durcissants riches en cuivre et la matrice. En effet, lors du traitement de revenu, la phase S-Al<sub>2</sub>CuMg précipite conduisant à l'appauvrissement en cuivre de la solution solide et augmentant ainsi les différences de potentiel entre la matrice et les précipités. De plus, l'observation de la surface de l'échantillon vieilli par AFM (*Figure 2-48b*) met en évidence les couplages galvaniques s'opérant au niveau des joints de grains. Les précipités intergranulaires, qui se forment rapidement du fait de l'énergie plus faible de précipitation au niveau de ces interfaces, appauvrissent la matrice avoisinante en cuivre formant ainsi une PFZ (Precipitate Free Zone). Le couplage de cette PFZ avec les précipités riches en cuivre et avec le reste du grain, qui n'est pas appauvri en cuivre, mène à l'établissement d'un fort couplage galvanique et explique pourquoi les interfaces sont si creusées à la suite des traitements de dégraissage et de décapage. L'augmentation de la rugosité peut donc expliquer l'évolution particulière du profil ToF-SIMS de l'échantillon Revenus – 12h, mais l'intensité supérieure du cuivre mesurée pour ces échantillons par rapport à l'échantillon Référence ne peut pas être seulement due à une rugosité de surface.

#### III.1.2.2. MODIFICATION DE LA RÉPARTITION DU CUIVRE EN SURFACE

Les spectres du cuivre Cu2p des échantillons Référence et Revenu – 12h, obtenus par analyse XPS et reportés en *Figure 2-49a*, montrent une augmentation de l'intensité et de la largeur des pics pour l'échantillon vieilli à 190 °C. Les spectres Auger du cuivre, en *Figure 2-49b*, semblent être composés de plusieurs pics correspondant au cuivre métallique et au cuivre oxydé. Ainsi la surface de l'échantillon Revenu – 12h contient une plus grande quantité de cuivre que l'échantillon Référence.

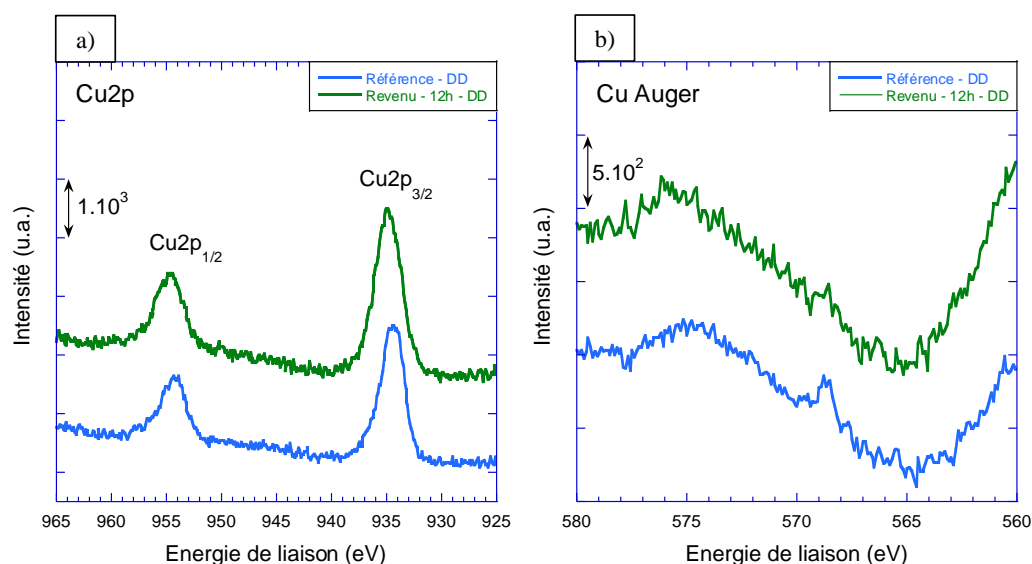


Figure 2-49 : a) Spectres à haute résolution en énergie du pic du cuivre Cu2p obtenu par XPS pour les échantillons Référence et Revenus – 12h pré-traités et b) spectres Auger du cuivre associés.

Afin de caractériser plus finement cet enrichissement en cuivre en surface des échantillons revenus, des essais de voltampérométrie cyclique ont été réalisés en fonction de la durée de traitement thermique à 190 °C ; les résultats sont présentés en *Figure 2-50a*. L'évolution générale du taux de cuivre électro-actif des échantillons revenus en fonction des étapes de pré-traitement est similaire à celle de l'échantillon Référence. En effet, on observe tout d'abord une augmentation du taux de cuivre électro-actif à la suite de l'étape de dégraissage alcalin. La forte augmentation du taux de cuivre pour les échantillons revenus après le dégraissage indique que le film d'oxyde est dissous lors de l'exposition à ce bain mettant à nu les précipités riches en cuivre. De cette façon, les couplages galvaniques peuvent s'opérer dans le bain et mènent à l'enrichissement en cuivre de la surface car aucun composant chimique n'est ajouté pour limiter la redéposition de cet élément, contrairement au bain de décapage. Ensuite, le taux de cuivre diminue fortement après l'exposition au décapage acide. Cependant, le taux de cuivre reste tout de même largement supérieur à la valeur initiale. La *Figure 2-50b* et la *Figure 2-50c* proposent un zoom du taux de cuivre électro-actif à la fin des pré-traitements ce qui permet de visualiser l'augmentation de ce taux avec la durée de revenu à 190 °C. Comme indiqué précédemment, l'augmentation de la durée de revenu conduit à la formation de phases nanométriques prenant part aux réactions électrochimiques. Ainsi, lors des étapes de dégraissage et de décapage, ces précipités participent aux couplages galvaniques dans le grain et au niveau des interfaces (comme le montrent les analyses AFM) ce qui conduit à un enrichissement en cuivre à la surface des matériaux. Lorsque la durée de traitement thermique augmente, de plus en plus de précipités prennent part à ces couplages galvaniques, et cela conduit à l'augmentation continue du taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons vieillis.

Enfin, lorsque la totalité des pré-traitements est effectuée, certaines particules intermétalliques, et en particulier les phases grossières, n'ont pas été retirées de la surface. Ces particules jouent un rôle non négligeable sur le taux de cuivre électro-actif mesuré comme l'indique Davenport [154]. Étant donné que le nombre de particules de taille supérieure à 8 nm est plus important lorsque la durée de traitement thermique augmente (particules intermétalliques grossières et précipités « durcissants » de plus en plus gros), il est donc probable que l'augmentation du taux de cuivre des échantillons vieillis soit aussi influencée par ces précipités restants.

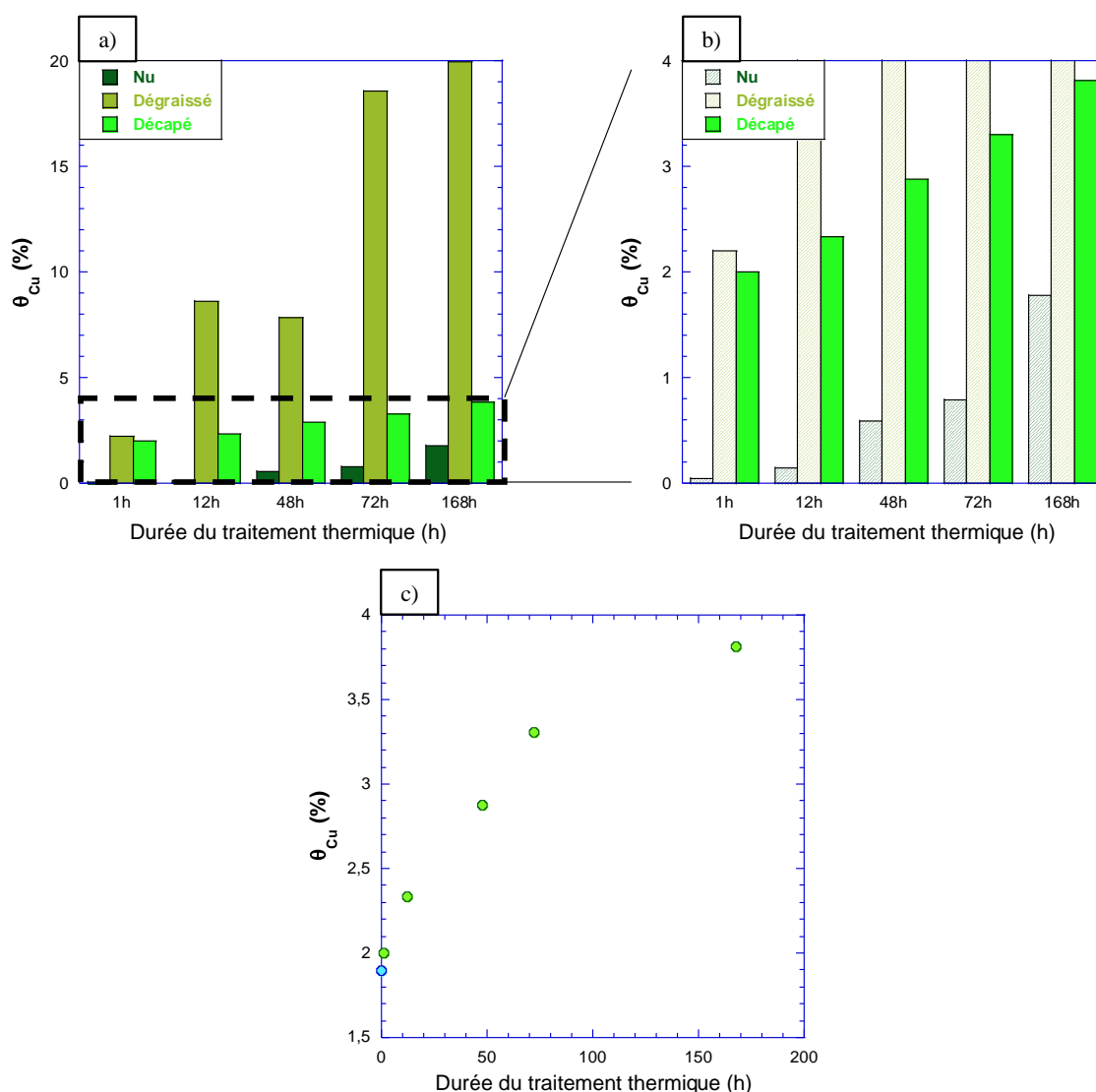


Figure 2-50 : a) Taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons Revenus en fonction des étapes de pré-traitement, b) zoom sur ces valeurs à la suite des pré-traitements et c) taux de cuivre électro-actif en fonction de la durée du traitement de revenu à 190 °C à l'issue des pré-traitements.

#### IV. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA TÔLE

Afin d'accéder à l'influence de l'épaisseur de la tôle sur la réactivité des surfaces dans les bains de pré-traitements, deux tôles d'alliage d'aluminium 2024 sont comparées. Une tôle fine, laminée à froid (LF) qui correspond à l'échantillon Référence et une tôle épaisse, laminée à chaud (LC) dans laquelle trois plans sont analysés : le plan L/TL en surface (LC – Surface), le plan L/TL à cœur (LC – Cœur) et le plan TL/TC (LC – Travers).

##### IV.1. CARACTÉRISATION DE LA SURFACE DES TÔLES À LA SUITE DES PRÉ-TRAITEMENTS

La surface des deux tôles a été observée au MEB à l'issue des pré-traitements ; une morphologie identique est observée pour les quatre échantillons comme le montre la *Figure 2-51*.

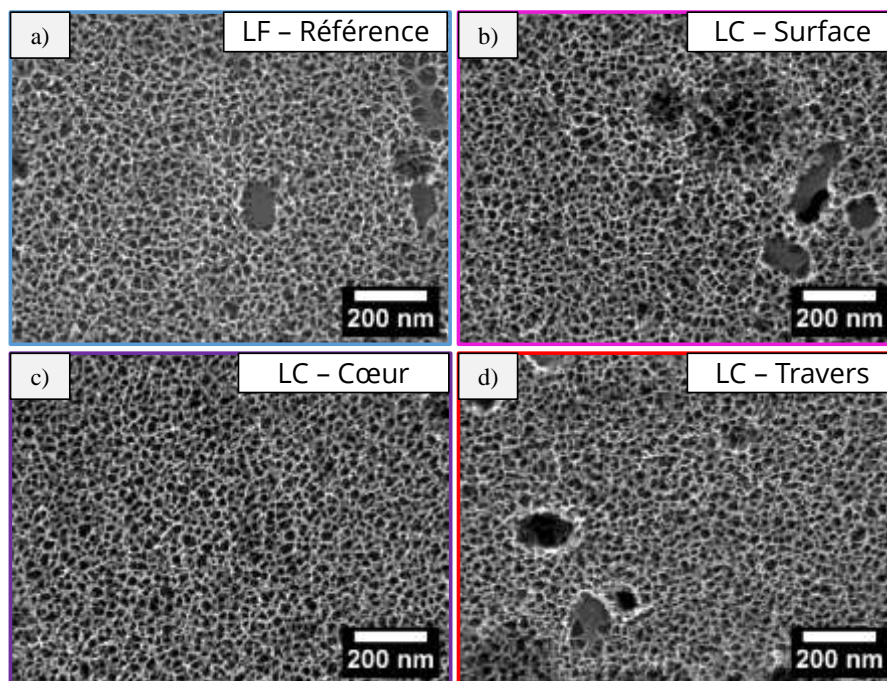


Figure 2-51 : Micrographies MEB de la surface des échantillons à la suite des pré-traitements :  
a) LC – Référence, b) LC – Surface, c) LC – Cœur et d) LC – Travers.

La morphologie typique des surfaces dégraissées et décapées est observée avec la présence des « scallops » que ce soit sur la tôle fine ou sur les différents plans de la tôle épaisse de l'alliage d'aluminium 2024. La taille des « scallops » a été mesurée par analyse d'image et les résultats sont regroupés dans le *Tableau 2-3*. Les tailles moyennes sont similaires pour tous les échantillons ce qui indique que la formation de ces « coquilles » ne dépend pas de la microstructure sous-jacente. En effet, comme présenté précédemment, la formation des « scallops » serait due aux

ségrégations d'impuretés et d'éléments d'alliage à l'échelle nanométrique ainsi qu'à la formation et à la dissolution de l'oxyde par le bain de décapage : elle ne dépendrait donc pas de la taille des grains ou des particules intermétalliques grossières.

Tableau 2-3 : Taille moyenne des « scallops » en fonction du plan et de l'épaisseur de la tôle.

Échantillon	Surface moyenne des « scallops »	
Tôle fine (Laminée à Froid)	Référence	<b>386 nm<sup>2</sup></b>
Tôle épaisse (Laminée à Chaud)	L/TL – Surface	<b>376 nm<sup>2</sup></b>
	L/TL – Cœur	<b>398 nm<sup>2</sup></b>
	TL/TC - Travers	<b>376 nm<sup>2</sup></b>

## IV.2. MODIFICATION DE LA TENEUR EN CUIVRE AU COURS DES PRÉ-TRAITEMENTS

Il est donc maintenant intéressant de caractériser l'enrichissement en cuivre en surface des différents échantillons afin d'accéder à la réactivité des deux tôles dans les bains de pré-traitements. Pour ce faire, comme précédemment, des essais de voltampérométrie cyclique ont été effectués afin d'accéder au taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons au cours des étapes de dégraissage et de décapage. La *Figure 2-52* reporte l'évolution du taux de cuivre pour les quatre échantillons.

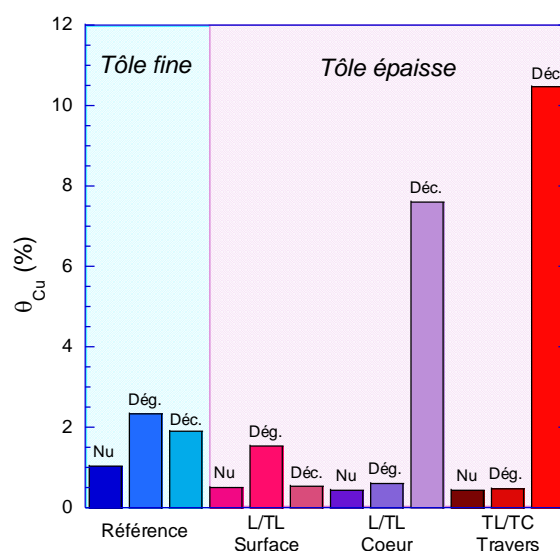


Figure 2-52 : Comparaison du taux de cuivre électro-actif à la surface de deux tôles d'aluminium d'épaisseurs différentes en fonction de l'étape de pré-traitement : Tôle fine (Référence) et Tôle épaisse (plan L/TL Surface et Cœur ainsi que le plan Travers TL/TC).

Dans un premier temps, on remarque que l'enrichissement en cuivre se produit pour tous les échantillons à la suite de l'étape de dégraissage alcalin. La couche d'oxyde native est

consommée lors de cette étape, mettant à nu les particules intermétalliques grossières et conduisant ainsi à l'augmentation du signal du cuivre électro-actif.

Deux comportements se distinguent à la suite de l'étape de décapage acide :

- Le premier comportement se traduit par une diminution du taux de cuivre électro-actif. Il est caractéristique de l'échantillon Référence (LF) et de la Surface du plan L/TL (LC). Comme cela a été présenté dans la première partie, la surface de la tôle épaisse subit un écrouissage lors de l'étape de laminage à chaud menant à une recristallisation partielle lors de l'étape de mise en solution. À la suite de cette étape, la tôle est trempée et la surface de cette dernière, en contact avec l'eau de la trempe, refroidit rapidement bloquant ainsi la précipitation au niveau des joints de grains. Lors de ces étapes de mise en forme, la surface de la tôle épaisse a donc subi un traitement thermomécanique proche de celui de la tôle fine, ce qui peut expliquer que l'évolution du taux de cuivre électro-actif suit la même tendance.
- Le second comportement correspond à une forte augmentation du taux de cuivre électro-actif en surface ; il est observé au Cœur du plan L/TL (LC) et pour le plan Travers TL/TC (LC). L'histoire thermomécanique de ces deux plans est différente : en effet, lors du laminage à chaud, ces derniers sont moins écrouis et il n'y a pas de phénomène de recristallisation lors de l'étape de mise en solution. De plus, lors de la trempe à l'eau, le cœur de la tôle refroidit lentement conduisant à une précipitation intergranulaire plus importante. On a donc sur ces plans des microstructures très différentes qui peuvent expliquer les différences observées.

Viroulaud *et al.* ont mené une étude similaire sur une tôle épaisse d'un alliage d'aluminium 2024 T351 en mesurant l'évolution du taux de cuivre au cours des pré-traitements par des analyses XPS. Comme cela est présenté sur la *Figure 2-53a*, les auteurs mesurent une augmentation du taux de cuivre en surface de l'échantillon à la suite de l'étape de décapage sulfo-nitro-ferrique. Par la suite des analyses ToF-SIMS ont été effectuées afin d'accéder à la répartition de ce cuivre sur la surface des échantillons (*Figure 2-53b* et *Figure 2-53c*). Les observations indiquent, qu'après le dégraissage, le cuivre est en grande partie localisé au niveau des particules intermétalliques alors qu'après le décapage il est réparti de façon homogène sur toute la surface. Les auteurs émettent l'hypothèse d'une forte réactivité de la surface dans le bain de décapage menant à la dissolution des particules riches en cuivre et permettant la redéposition par réduction du cuivre dissous  $\text{Cu}^{2+}$  sur la surface métallique [142, 168, 169].



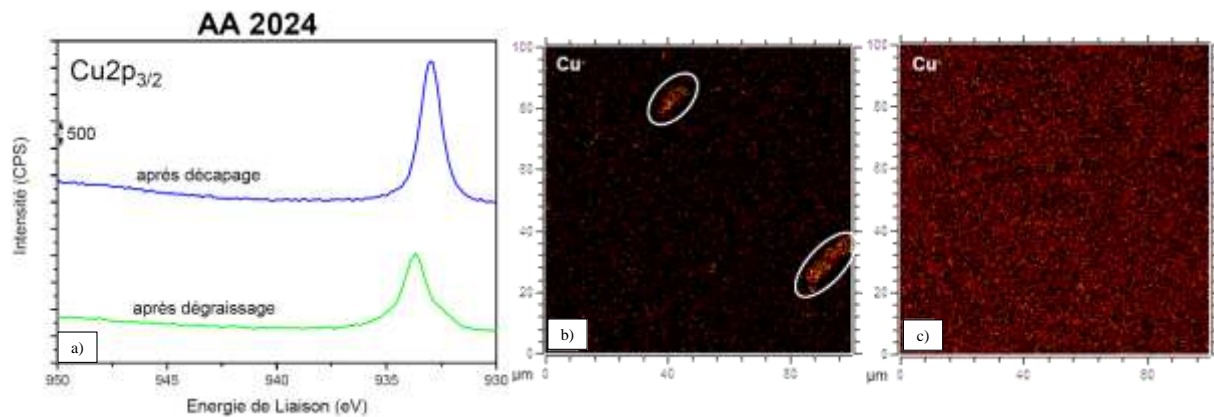


Figure 2-53 : a) Taux de cuivre analysé par XPS sur une tôle épaisse d'alliage d'aluminium 2024 T351 ; les images ToF-SIMS de la répartition en cuivre à la surface d'un échantillon b) dégraissé et c) décapé [142].

La microstructure des échantillons semble donc bien être un facteur de premier ordre sur la réactivité des échantillons dans les bains de pré-traitement même si la morphologie de la surface (cf. taille des « scallops ») est identique.

### IV.3. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA MICROSTRUCTURE

#### IV.3.1. RÉACTIVITÉ DES INTERFACES

Lors de la caractérisation de la morphologie de la surface à la suite des étapes de pré-traitement, des défauts de corrosion au niveau de certaines interfaces ont été observés. En effet, comme le présente la Figure 2-54, certains joints de grains sont attaqués lors de l'immersion dans les bains de dégraissage et de décapage. Dans le cas de l'échantillon Référence, seuls quelques joints de grains semblent corrodés en lien avec la faible précipitation intergranulaire observée dans la première partie de cette étude.

Les joints de grains de la tôle épaisse semblent quant à eux plus réactifs et de nombreux défauts sont observés à la surface des échantillons. Les résultats montrent clairement qu'en réalité deux types d'interfaces sont sensibles à la corrosion : les joints de grains mais aussi les sous-joints de grains. Il faut cependant noter que cette réactivité n'est pas présente au niveau de toutes les interfaces. En effet, comme cela peut être observé sur la Figure 2-54b, la Figure 2-54c ainsi que sur la Figure 2-54d, alors que certains joints de grains et sous-joints de grains semblent très attaqués, ceux voisins ne le sont pas.



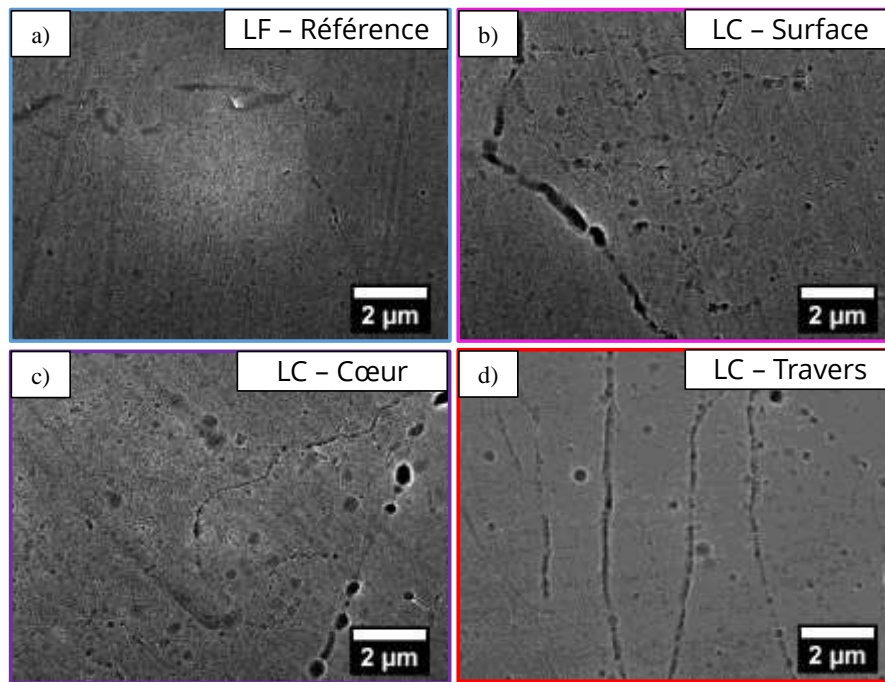


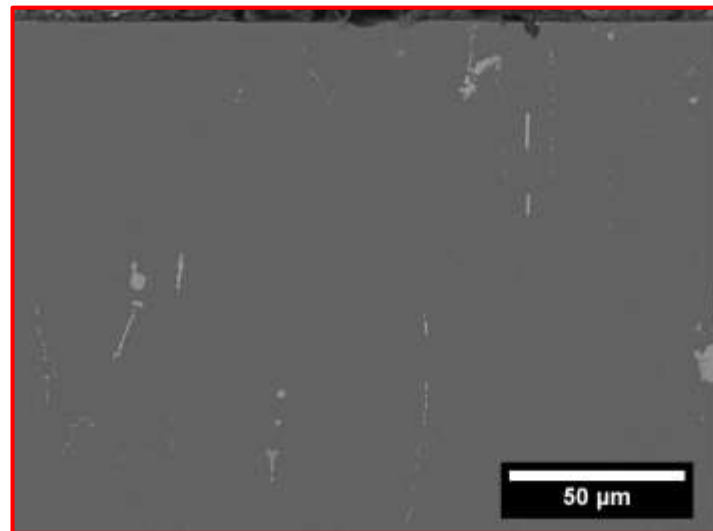
Figure 2-54 : Micrographies MEB montrant la réactivité des interfaces lors des pré-traitements :  
a) LF – Référence, b) LC – Surface, c) LC – Cœur et d) LC – Travers.

Guérin a étudié la réactivité particulière de certains sous-joints de grains sur un alliage aluminium-cuivre-lithium 2050 à l'état métallurgique T34. Lors de cette étude, l'auteur a mis en évidence qu'il existait des ségrégations de cuivre au niveau de certains sous-joints de grains. De plus, l'auteur indique que les défauts de corrosion aux sous-joints de grains apparaissent préférentiellement lorsque ces derniers s'inscrivent dans des grains de très grande taille [170]. La désorientation des interfaces est donc un facteur important pour expliquer leur réactivité mais ce n'est certainement pas le seul. L'environnement d'une interface, en relation avec l'énergie interne d'un grain, contribue certainement à expliquer la réactivité de celle-ci.

Finalement, la précipitation plus importante en cœur de tôle due à une vitesse de trempe plus lente peut aussi expliquer l'augmentation de la réactivité des interfaces sur ces échantillons menant à l'enrichissement en cuivre électro-actif observé à la suite du décapage acide.

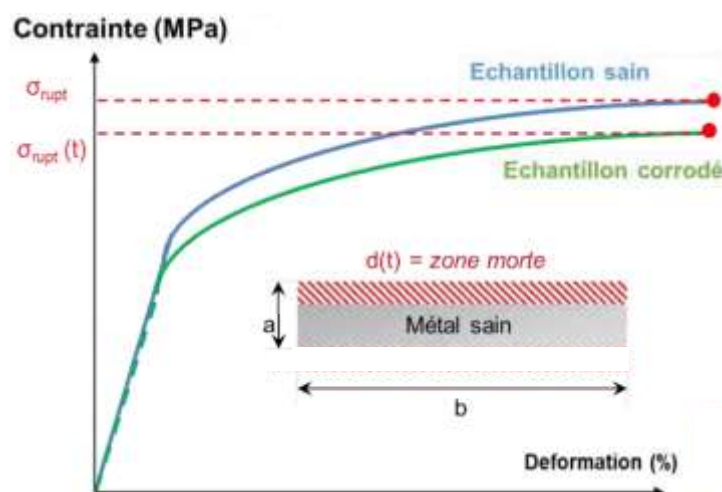
Ces observations soulèvent une question importante d'un point de vue industriel, à savoir la propagation plus ou moins rapide de ces défauts de surface dans l'épaisseur. En effet, l'alliage étudié est utilisé dans le domaine aéronautique et une propagation marquée des défauts de corrosion intergranulaire serait dramatique. De façon à avoir des données quantitatives sur ce sujet, dans un premier temps, des observations en coupe des échantillons, après les pré-traitements, ont été réalisées afin de connaître la profondeur affectée par les phénomènes de corrosion. Une micrographie en coupe de l'échantillon LC – Travers (plan LT / TC) est présentée

en *Figure 2-55*. Seuls quelques défauts de surface sont observés : ils sont la conséquence du départ des particules intermétalliques grossières. Aucune attaque intergranulaire n'est visible et cela pour tous les échantillons.



*Figure 2-55 : Micrographie en coupe de l'échantillon de la tôle épaisse LC – Travers après les pré-traitements.*

Afin de vérifier qu'aucune propagation en profondeur de la corrosion intergranulaire ne se produit lors des étapes de pré-traitement, une analyse sur la totalité de l'échantillon a été réalisée à l'aide d'une méthode de détermination de l'endommagement en corrosion. Cette méthode, appelée Traction pour Corrosion (TpC) et décrite par Augustin, Larignon et de Bonfils, permet de calculer la profondeur endommagée par comparaison des comportements mécaniques entre des éprouvettes saines et des éprouvettes corrodées. Un schéma explicatif est présenté en *Figure 2-56* [61, 86, 104].



*Figure 2-56 : Schéma explicatif du protocole Traction pour Corrosion (TpC) [86].*

Par comparaison des contraintes à rupture pour les deux échantillons (*Équation 2-20* et *Équation 2-21*), la zone dite « morte »  $d(t)$  est déterminée :

$$\text{Pour le matériau sain : } \sigma_{\text{rupt}} = \frac{F_{\text{rupt}}}{b \cdot a} \quad \text{Équation 2-20}$$

$$\text{Et pour le matériau corrodé pendant un temps } t : \sigma_{\text{rupt}}(t) = \frac{F_{\text{rupt}}(t)}{b [a-d(t)]} \quad \text{Équation 2-21}$$

La contrainte à rupture étant une constante intrinsèque au matériau, l'*Équation 2-20* et l'*Équation 2-21* peuvent être égalées, ce qui permet de calculer l'épaisseur de la zone endommagée (*Équation 2-22*) :

$$d(t) = a \left( 1 - \frac{F_{\text{rupt}}(t)}{F_{\text{rupt}}} \right) \quad \text{Équation 2-22}$$

L'étude a été effectuée sur l'échantillon Référence, qui est aussi attaqué au niveau de certains joints de grains. Les courbes de traction de la *Figure 2-57* représentent le comportement mécanique de l'échantillon avant et après les pré-traitements. On note une légère diminution des contraintes dans le domaine plastique qui suggère une diminution de l'épaisseur de la zone portante. En effectuant le calcul de la taille de la zone endommagée par la corrosion, présenté en *Équation 2-22*, on trouve une valeur de 6,4  $\mu\text{m}$ . Cette valeur indique que la corrosion intergranulaire ne s'est pas propagée dans le volume de l'échantillon et correspond plutôt à l'épaisseur sur laquelle se produit l'enlèvement des particules intermétalliques grossières en surface des échantillons.

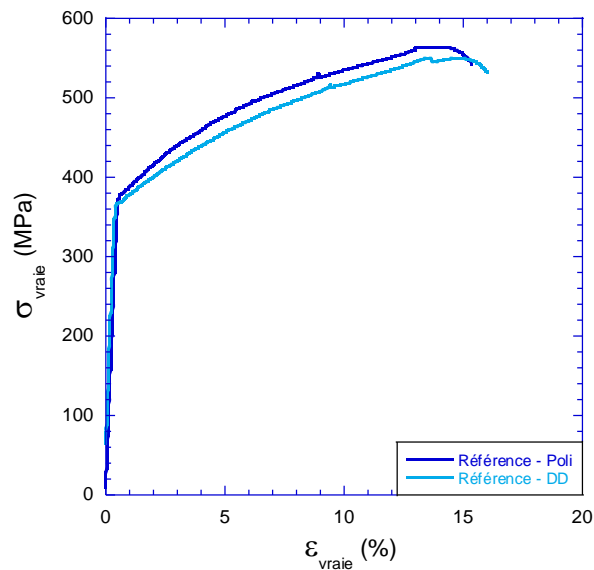


Figure 2-57 : Courbes de traction de l'échantillon Référence avant et après les étapes de pré-traitement.

#### IV.3.2. RÉACTIVITÉ DES GRAINS

La réactivité des interfaces n'est pas le seul paramètre pouvant influencer la réactivité particulière des échantillons dans les bains de pré-traitement. En effet, une mesure AFM a été réalisée sur l'échantillon Référence ; le résultat est présenté en *Figure 2-58a*. Sur cette image AFM de la surface de l'échantillon Référence, une réactivité différente d'un grain à un autre est observée. En effet, certains grains sont plus attaqués lors des pré-traitements que d'autres. Différents travaux dans la littérature mettent en relation le comportement en corrosion d'un grain et son orientation cristallographique. Parmi ceux-là, une étude EBSD couplée à des essais de corrosion a permis de mettre en évidence ce lien sur un aluminium à haute pureté : les auteurs indiquent que la vitesse de corrosion est fortement liée à l'orientation cristallographique des plans parallèles à la surface [171].

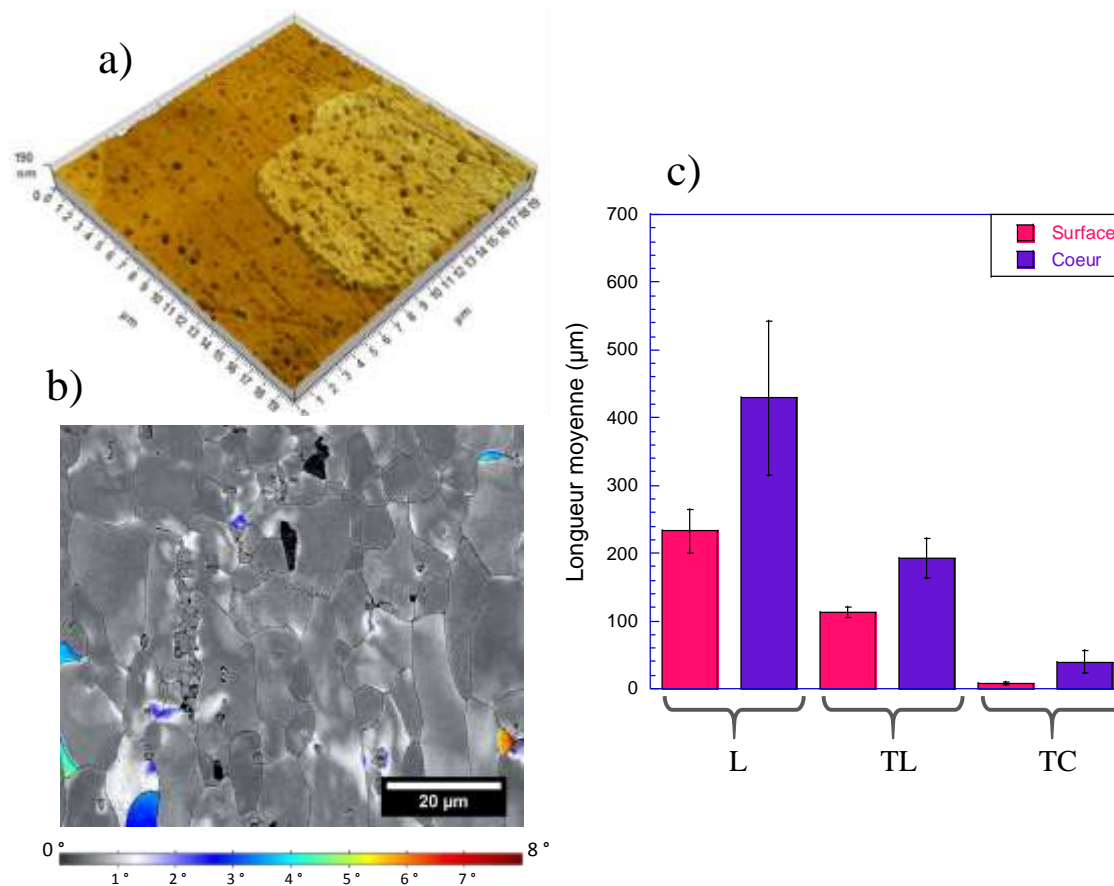


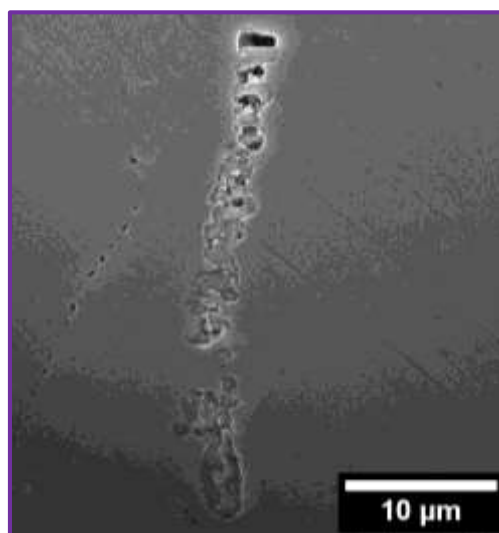
Figure 2-58 : a) Image AFM montrant la réactivité différente des grains au cours des étapes de pré-traitement sur l'échantillon Référence ; b) cartographie EBSD représentant la désorientation du réseau GAM sur l'échantillon Référence ; c) taille de grains de la tôle épaisse en fonction de la profondeur d'analyse.

Un autre paramètre à prendre en compte est l'état de contrainte local à l'intérieur des grains. En effet, Ornek *et al.* ont réalisé une étude corrélant analyse EBSD et analyse SKPFM sur un acier inoxydable duplex. En comparant les valeurs de contraintes internes et les valeurs du potentiel volta de différents grains d'austénite, les auteurs montrent que ceux correspondant à un niveau plus élevé de contrainte sont plus sensibles à la corrosion intragranulaire [172]. Afin d'accéder aux niveaux de contraintes des grains dans le matériau étudié ici, des analyses EBSD ont été réalisées. Ces premiers résultats font suite à une collaboration entre le CIRIMAT et le CSIRO (Australie) impliquant M<sup>r</sup> A. E. Hughes et M<sup>r</sup> M. Glenn. La Figure 2-58b représente une cartographie EBSD de la désorientation locale du réseau, le GAM (Grain Average Misorientation), c'est-à-dire la désorientation d'un pixel par rapport à la moyenne de désorientation de tous les pixels du grain. On note que certains grains possèdent une désorientation interne plus importante que d'autres, ce qui pourrait expliquer les différentes vitesses d'attaque mises en évidence par l'analyse AFM.

Dans le cadre de cette étude, on sait que, pour les échantillons prélevés en surface de la tôle épaisse, des processus de recristallisation ont lieu lors de la mise en solution (comme présenté dans le paragraphe *Effet du laminage à chaud du chapitre 3 de la Partie 1*) entraînant une relaxation des contraintes internes. Cela se traduit aussi par une taille de grains plus petite en surface qu'en cœur de tôle (*Figure 2-58c*). Cette diminution des contraintes internes en surface pourrait permettre d'expliquer que les échantillons prélevés en surface sont moins réactifs en relation avec la diminution du taux de cuivre électro-actif à la suite de l'immersion dans le bain de décapage pour ces échantillons-là. À l'opposé, le cœur et le plan travers de la tôle épaisse sont trop peu écrouis lors du laminage et il ne se produit pas de recristallisation lors de la mise en solution (*Figure 2-58c*). Le niveau de contrainte interne des grains dans ces plans est plus élevé ce qui peut expliquer leur réactivité avec une forte vitesse d'attaque lors des pré-traitements, expliquant par là même la forte augmentation du taux de cuivre électro-actif en surface de ces échantillons après le décapage.

#### IV.3.3. RÉACTIVITÉ DES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES GROSSIÈRES

Finalement, le dernier paramètre microstructural à considérer est relatif aux particules intermétalliques grossières. En effet, comme le montre la micrographie MEB du cœur de la tôle épaisse en *Figure 2-59*, les particules intermétalliques grossières possèdent une réactivité particulière. Tout d'abord, on note la présence de domaines de composition différents ce qui mène à l'apparition de couplages galvaniques au sein même de la particule.



*Figure 2-59 : Micrographie MEB montrant la réactivité particulière des particules intermétalliques grossières pour le cœur du plan L/TL de la tôle épaisse.*

De plus, Parvizi *et al.* ont mené une étude sur l'influence des particules intermétalliques grossières sur la matrice environnante d'un alliage d'aluminium 2024 T3. Pour cela, les auteurs ont réalisé une analyse EBSD afin d'accéder à la taille des grains au voisinage de ces particules comme cela est présenté en *Figure 2-60*. Les zones noires sur la cartographie EBSD correspondent aux particules intermétalliques grossières et ne sont donc pas indexées. On note la présence, autour de ces zones non indexées, de grains très petits par comparaison aux grains présents dans une zone sans précipité, les particules grossières ou les impuretés jouant le rôle de site de germination des grains appelé PSN (Particle-Stimulated Nucleation) [173]. Ainsi, autour des particules, la microstructure est différente ce qui peut avoir un impact fort sur les processus électrochimiques.

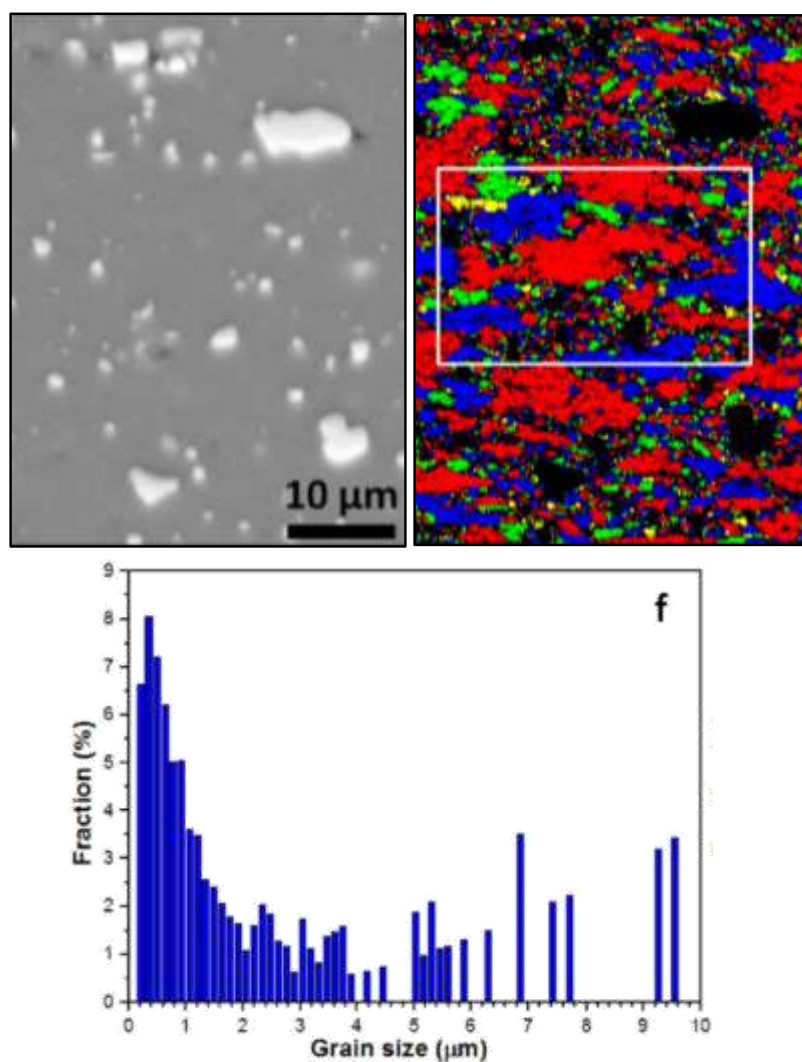


Figure 2-60 : Analyse EBSD d'un alliage d'aluminium 2024 T3 [173].

Les mêmes auteurs insistent aussi sur la déformation du réseau cristallin de la matrice et donc l'apparition de réseaux de dislocations afin d'accommoder les contraintes autour de ces particules comme des dispersoïdes. Les auteurs observent distinctement des grains de très petite



taille autour de dispersoïdes, de taille nanométrique, ainsi qu'un réseau de dislocations accroché à ces derniers. Ces dislocations, qui s'empilent sur les particules, augmentent localement la réactivité des échantillons [173].

Ainsi, des observations EBSD et MET ont été réalisées afin d'analyser les déformations présentes autour des particules. La *Figure 2-61a* représente une cartographie EBSD de la désorientation locale du réseau, ou KAM. On note donc la présence de zones plus fortement désorientées autour des particules intermétalliques grossières (zones noires de la cartographie car non indexées lors de la mesure). Afin de caractériser cette désorientation locale, des observations MET ont été réalisées autour d'un dispersoïde. La *Figure 2-61b* permet d'observer le réseau de dislocation présent autour d'un tel précipité.

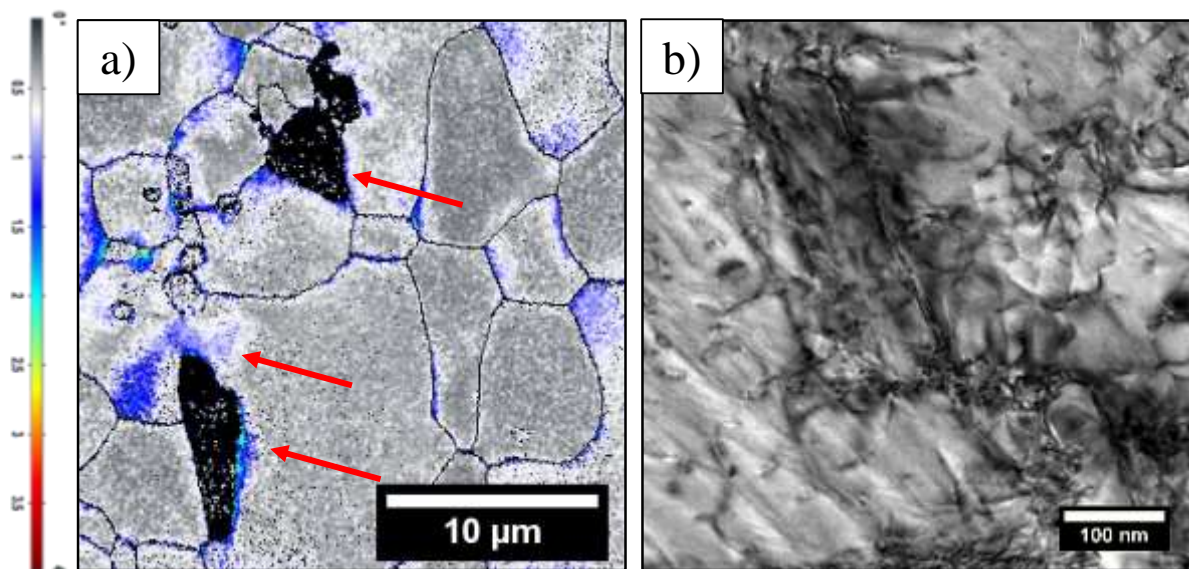


Figure 2-61 : a) Cartographie EBSD représentant la désorientation du réseau (KAM) autour des particules intermétalliques grossières et b) Micrographie MET d'un dispersoïdes entouré d'un réseau de dislocations.

Ainsi, les particules intermétalliques grossières jouent aussi un rôle important sur la réactivité des échantillons dans les bains de pré-traitements. Lors du laminage à chaud, les particules présentes en surface de la tôle épaisse sont fragmentées et dispersées dans la matrice d'aluminium. Leur taille est donc réduite et l'impact sur le réseau avoisinant est donc plus limité que celui des particules présentes au cœur de la tôle, intactes et de grande dimension. Ce dernier point pourrait aussi expliquer la plus forte réactivité des échantillons LC – Cœur et LC – Travers dans le bain de décapage acide.



## V. CONCLUSION

La réactivité des échantillons lors des étapes de pré-traitement est fortement liée à la microstructure de ces derniers. Afin de déterminer les paramètres de premier ordre sur le comportement des matériaux dans les bains de dégraissage et de décapage, différentes microstructures ont été étudiées.

Tout d'abord l'intérêt s'est porté sur le rôle des éléments d'alliage majoritaires, le magnésium et le cuivre. Afin de modifier la teneur en magnésium en surface des échantillons, un traitement de mise en solution a été réalisé dans le but d'appauvrir l'extrême surface des échantillons en cet élément d'alliage. Cependant, le magnésium étant très réactif dans les bains de pré-traitement, la surface des échantillons se retrouve naturellement appauvrie en magnésium en sortie des bains. Ainsi les surfaces des échantillons Référence et Remis en solution, se trouvent être identiques en composition et les couches d'oxyde qui s'y développent ont une épaisseur similaire. Les conditions de l'étude ne permettent donc pas d'accéder à l'influence du magnésium sur la croissance des couches de conversion.

Par la suite, des traitements thermiques de revenu ont permis de modifier la répartition en cuivre dans l'alliage. Ainsi, de nouvelles phases riches en cuivre précipitent et conduisent à une augmentation de la réactivité des échantillons dans les bains de pré-traitement. Cette augmentation de la réactivité se traduit par une augmentation de la rugosité mais surtout par un enrichissement en cuivre de la surface des échantillons après les pré-traitements.

Finalement, deux états maturés à température ambiante sont comparés, une tôle fine et une tôle épaisse. En fonction du plan d'analyse, les échantillons ne se comportent pas de la même façon lors des étapes de dégraissage et de décapage. En effet, l'évolution du taux de cuivre est différente entre la tôle fine et le cœur de la tôle épaisse à la suite des pré-traitements, mettant en avant le rôle de nouveaux facteurs microstructuraux sur la réactivité des échantillons comme la taille de grains, la déformation interne dans les grains, la réactivité de certaines interfaces particulières ou encore la taille et la distribution des particules intermétalliques grossières.



### Partie 3. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA STRUCTURE DE LA COUCHE DE CONVERSION ET SUR SES PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION



## **PARTIE 3. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA STRUCTURE DE LA COUCHE DE CONVERSION ET SUR SES PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION ..... 173**

<b>Chapitre 1. État de l'art .....</b>	<b>177</b>
I. Couches de conversion chimique à base de chrome hexavalent (CCC) .....	178
I.1. Formation et structure de la couche de conversion.....	179
I.2. Propriétés anti-corrosion de la couche de conversion .....	182
II. Formation des couches de conversion chimique à base de chrome trivalent (TCP) ..	182
II.1. Formation de la couche de conversion TCP .....	183
II.2. Influence de la microstructure sur la formation de la couche TCP .....	185
II.2.1. Les particules intermétalliques grossières .....	185
II.2.2. Les ségrégations d'éléments d'alliage .....	188
II.2.3. La redéposition du cuivre en surface.....	190
III. Structure et propriétés anti-corrosion des couches TCP .....	191
III.1. Structure et composition de la couche de conversion.....	191
III.2. Propriétés anti-corrosion de la couche de conversion .....	193
IV. Influence du post-traitement sur la tenue en corrosion de l'alliage d'aluminium revêtu d'une couche TCP .....	2024 196
<b>Chapitre 2. Méthodes expérimentales .....</b>	<b>199</b>
I. Le traitement de conversion .....	199
I.1. L'étape de conversion à base de chrome trivalent.....	199
I.2. Le post-traitement au lanthane.....	200
II. Caractérisation des couches de conversion .....	200
II.1. Interférométrie .....	200
II.2. Colorimétrie .....	201
II.3. Ellipsométrie spectroscopique .....	203
II.4. Découpe FIB (Focus Ion Beam).....	204
III. Évaluations des propriétés anti-corrosion .....	205
III.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).....	205
III.2. Brouillard salin (BS).....	208

---

<b>Chapitre 3. Structure des couches de conversion et comportement en corrosion des matériaux revêtus.....</b>	<b>209</b>
I. Échantillon Référence (AA2024 T3).....	209
I.1. Structure de la couche de conversion .....	209
I.1.1. Formation de la couche.....	209
I.1.2. Structure et composition de la couche .....	211
I.2. Comportement en corrosion du matériau revêtu .....	213
II. Influence du traitement de Remise en solution .....	216
II.1. Structure de la couche de conversion .....	217
II.1.1. Couleur de la couche .....	217
II.1.2. Structure et composition de la couche .....	218
II.2. Comportement en corrosion des matériaux revêtus.....	219
III. Influence du traitement thermique de durcissement structural.....	220
III.1. Caractérisation des couches de conversion .....	220
III.1.1. Formation des couches.....	220
III.1.2. Couleur des couches .....	221
III.1.3. Structure et composition des couches .....	223
III.1.4. Rugosité des couches .....	225
III.1.5. Épaisseur des couches .....	227
III.2. Impact du revenu sur le comportement en corrosion des matériaux revêtus ...	231
IV. Influence de l'épaisseur de la tôle .....	239
IV.1. Comparaison des propriétés anti-corrosion des couches de conversion.....	239
IV.2. Formation des couches .....	243
IV.3. Structures des couches .....	245
IV.4. Évolution des propriétés des couches en fonction de l'épaisseur de la tôle .....	247
V. Nouveaux facteurs microstructuraux.....	248
V.1.1. Réactivité des joints de grains.....	248
V.1.2. Réactivité liée à la présence de particules intermétalliques grossières.....	251
VI. Conclusion .....	254

---

## Chapitre 1. ÉTAT DE L'ART

Le coût total de la corrosion aux États-Unis, de façon directe et indirecte, est estimé d'après l'organisation NACE (National Association of Corrosion Engineers) à 279 milliards de dollars par an, ce qui correspond à 3,2 % du PIB des USA. Ce chiffre prend en compte la formation des agents, les études de Recherche & Développement, la prévention et les réparations [174-177]. Afin de limiter les coûts liés à ce phénomène, plusieurs types de protection des surfaces métalliques peuvent être mis en place [3, 19, 122, 175, 178, 179] :

- Les traitements par transformation structurale : aucun apport de matière n'est réalisé pour ce type de traitement. Il s'agit des traitements thermiques de surface par faisceau laser, par une trempe superficielle, ou encore des traitements mécaniques comme le grenaillage, le galetage ou le choc laser.
- Les traitements thermochimiques par diffusion : il s'agit ici des traitements de cémentation ou de nitruration par exemple, pour lesquels la surface des alliages est modifiée par diffusion de certains éléments chimiques, en l'occurrence ici le carbone ou l'azote, à l'intérieur du substrat métallique. Ce type de traitement concerne essentiellement les aciers.
- L'application de revêtements : le matériau d'apport ne réagit pas, ou très peu, avec le substrat. Le revêtement protecteur est déposé sur la surface par immersion, comme pour les revêtements métalliques dans des bains fondus, par projection ou application, comme pour le cas des peintures, ou encore par déposition, comme c'est le cas pour la PVD (Physical Vapour Deposition).
- Les traitements par conversion : on distingue deux cas de traitement de conversion : la conversion chimique et la conversion électrochimique. Pour le cas de la conversion chimique, les pièces sont immergées dans des bains contenant les espèces constitutives de la couche de conversion. Par la suite, des réactions chimiques spontanées entre le substrat et les espèces en solution conduisent à la formation d'une couche protectrice en surface. La conversion électrochimique permet, quant à elle, de réaliser des couches en forçant des réactions non spontanées ou en accélérant des réactions spontanées lentes afin d'augmenter l'épaisseur de la couche de conversion. Dans le cas des alliages d'aluminium ou de titane, la conversion électrochimique consiste généralement à faire croître la couche d'oxyde en « consommant » la surface métallique. Pour ce faire, les alliages sont polarisés dans leur domaine anodique d'où l'appellation « anodisation ». La majeure partie du temps,

ces types de traitement sont effectués avant une mise en peinture afin de favoriser l'accroche de cette dernière.

Les traitements de conversion, chimiques ou électrochimiques, permettent de recouvrir la surface des pièces d'une couche plus ou moins épaisse. Or, certaines pièces, plus particulièrement des pièces constituant la structure des avions, doivent pouvoir redistribuer les charges électriques lors d'un impact de foudre en vol. Cette propriété permet de ne pas localiser les charges au niveau du point d'impact et ainsi d'éviter un endommagement de l'appareil. Afin de permettre le passage des charges électriques, les couches anti-corrosion ne doivent donc pas être isolantes. Ainsi, pour ces zones particulières des avions, les traitements d'anodisation ne peuvent être effectués, car trop épais et trop isolants, et les industriels du domaine aéronautique se sont tournés vers la protection par conversion chimique, dont les faibles épaisseurs permettent le passage des charges [180, 181].

Les traitements de conversion consistent en l'immersion de pièces métalliques dans une solution acide, entre  $\text{pH} = 0$  et  $\text{pH} = 4$ , et à une température comprise entre la température ambiante et  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les bains de conversion contiennent généralement trois types d'éléments [142] :

- Des éléments activateurs qui rendent la réaction de conversion possible par l'attaque du film d'oxyde présent en surface de l'aluminium. Ces anions activateurs sont pour la plupart des halogénures, tels que des fluorures.
- Des éléments constitutifs de la couche de conversion qui se trouvent sous forme de sels, comme par exemple des sels de chrome ou de zirconium.
- Un acide qui permet d'activer la surface métallique.

## I. COUCHES DE CONVERSION CHIMIQUE À BASE DE CHROME HEXAVALENT (CCC)

Depuis maintenant plus de 50 ans, les traitements de conversion à base de chrome hexavalent  $\text{Cr (VI)}$ , dénommés « Chromate Conversion Coating » (CCC) en anglais, sont largement utilisés dans le domaine aéronautique pour améliorer la résistance à la corrosion des alliages d'aluminium. C'est en 1915 que Bauer et Vogel ont mis au point ce type de traitement, appelé à l'époque MBV. Les tôles d'aluminium étaient alors immergées dans un bain à  $90\text{-}95\text{ }^{\circ}\text{C}$  contenant du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , du  $\text{NaHCO}_3$  et du  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  [182]. Depuis ce jour, la formulation a été modifiée et la solution la plus connue et la plus utilisée aujourd'hui est la « Bonderite M-CR 1200S Chromate Coating », aussi dénommée « Alodine 1200S », provenant de la société allemande Henkel.



### 1.1. FORMATION ET STRUCTURE DE LA COUCHE DE CONVERSION

Les bains contiennent tout d'abord du fluorure de zirconium et de potassium  $K_2ZrF_6$  permettant de réduire les tensions de surface, comme schématisé en *Figure 3-1*. Étant donné que ces tensions interfaciales sont réduites d'un facteur 2, la mouillabilité de la surface est améliorée ce qui permet une attaque de la surface et une croissance de la couche plus homogène [183].

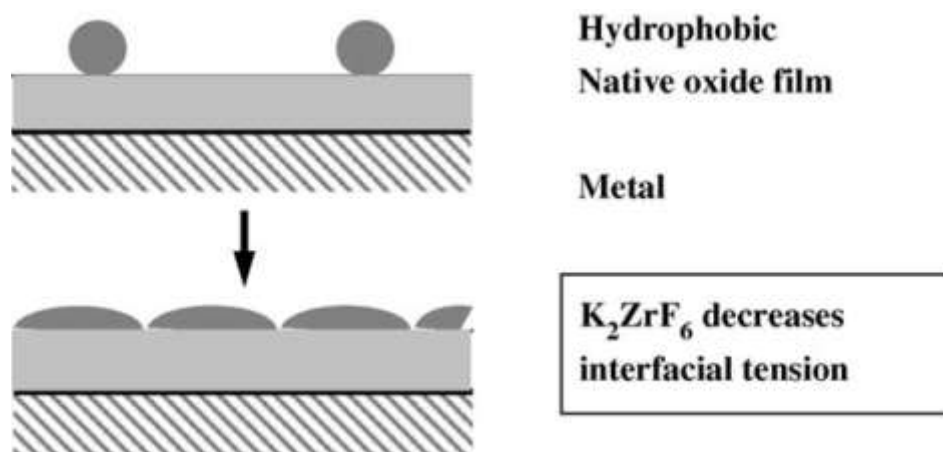
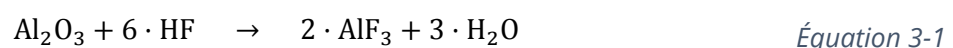


Figure 3-1 : Schéma représentant l'action de  $K_2ZrF_6$  dans les bains CCC [183].

La deuxième étape consiste à diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde qui s'est formée à la suite des étapes de pré-traitement. Pour cela, des ions fluorures sont introduits sous forme de  $KBF_4$  et  $NaF$  : ces derniers sont les éléments activateurs et leur action est schématisée en *Figure 3-2*. Les fluorures attaquent le film passif, comme présenté en *Équation 3-1*, et permettent la formation de fluorure d'aluminium  $AlF_3$  qui est un composé soluble [117, 183-185].



Plusieurs études ont été menées sur l'effet des ions activateurs dans les bains de conversion et deux hypothèses se dégagent sur l'amincissement de la couche d'oxyde. Selon certains auteurs, le film passif est dissout en totalité et la surface métallique est en contact direct avec la solution de conversion [185-187]. D'autres auteurs émettent, quant à eux, l'hypothèse d'une diminution de l'épaisseur du film d'oxyde pour atteindre une valeur critique permettant le passage des électrons au travers de la couche par effet tunnel [188-191]. La deuxième hypothèse semble la plus vraisemblable ; en effet, l'analyse de la composition des couches montre que l'interface entre la couche de conversion et le substrat métallique est enrichie en oxyde d'aluminium et en fluorure d'aluminium  $AlF_3$  et  $AlOF$  [185, 192, 193].

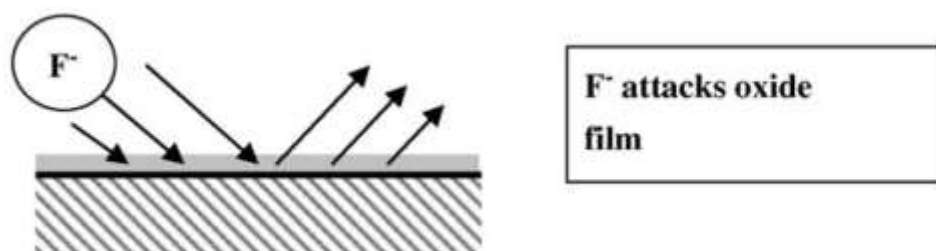
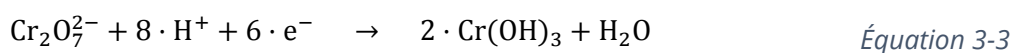
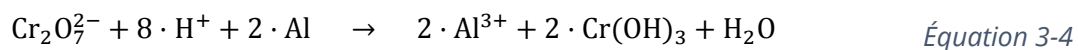


Figure 3-2 : Schéma représentant l'action des ions activateurs F- dans les bains CCC [183].

Une fois la couche d'oxyde plus ou moins dissoute, les réactions d'oxydation de l'aluminium métallique (Équation 3-2) et de réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent (Équation 3-3) ont lieu.



La réaction globale est présentée par l'Équation 3-4 ; la couche de conversion, issue de réactions d'oxydo-réduction, est composée d'oxydes de chrome trivalent fortement hydratés ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et  $\text{CrOOH}$ ) [192, 194, 195].



Afin d'accélérer cette réaction d'oxydo-réduction, les bains de conversion contiennent également des ferricyanures  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  permettant la formation en solution des ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  et  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , chacun ayant une action particulière sur une des deux réactions. En effet, les ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  oxydent rapidement l'aluminium métallique et les ions  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  catalysent la réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent, comme le représente la Figure 3-3 [183, 192]. Ainsi, plusieurs auteurs rapportent que, pour un temps de traitement similaire, les couches de conversion formées dans des bains contenant des ferricyanures sont plus épaisses [196-198].

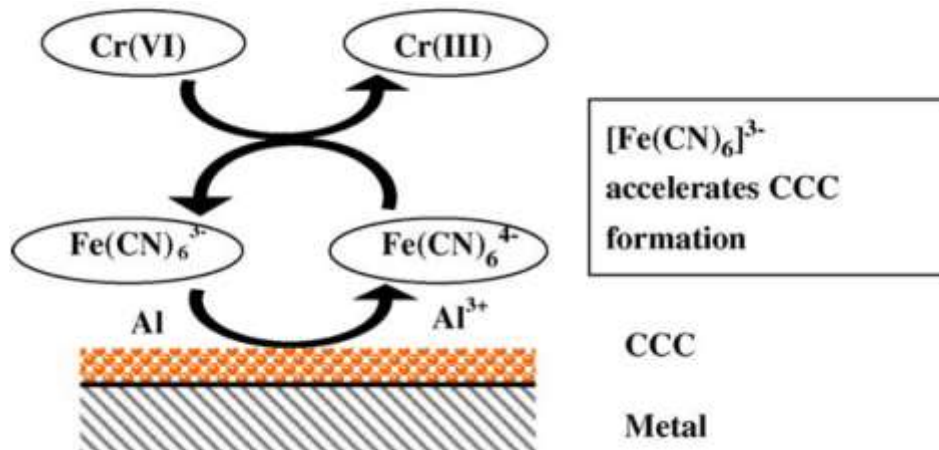


Figure 3-3 : Schéma représentant l'action du ferricyanure sur la croissance des CCC [183].

Finalement, la couche de conversion à base de chrome hexavalent est constituée d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de chrome et de composés issus du bain de conversion comme les fluorures et les ferricyanures [192, 196, 199, 200]. La partie enrichie en chrome contient des oxydes de chrome trivalent hydratés ainsi que du chrome hexavalent adsorbé en surface et qui représente environ un tiers de la couche [194].

La formation de la couche sur un alliage d'aluminium 2024 T3 a été étudiée par Waldrop *et al.* qui ont réalisé des mesures AFM après 1 seconde d'immersion dans le bain de conversion. La structure de la couche, présentée en Figure 3-4, correspond à des nodules sphériques ayant une taille comprise entre 10 et 60 nm [195]. L'analyse chimique de ces nodules par EDX révèle qu'ils sont riches en aluminium et fluorures [183].

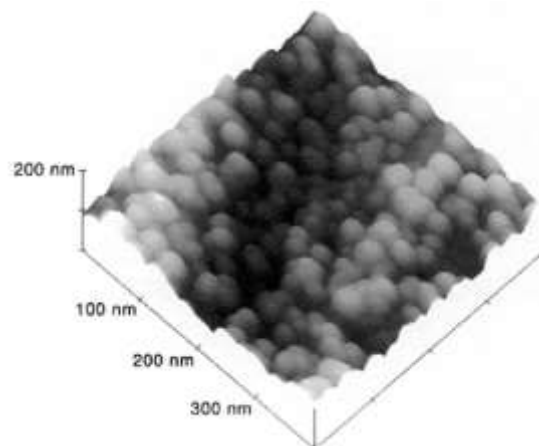


Figure 3-4 : Image AFM de la couche de conversion à base de chrome hexavalent formée sur un alliage d'aluminium 2024 T3 après 1 seconde d'immersion dans le bain de conversion [195].

## I.2. PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION DE LA COUCHE DE CONVERSION

Plusieurs propriétés des couches de conversion permettent l'amélioration de la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium revêtus. Tout d'abord, la couche d'oxyde de chrome trivalent formée est insoluble lorsqu'elle est immergée dans une solution aqueuse et apporte donc un effet barrière [201]. Ensuite, le chrome hexavalent qui s'adsorbe en surface permet la diminution du potentiel zêta, ce potentiel représentant la charge de surface. Grâce à cette diminution de la charge de surface, les ions chlorures, qui possèdent une charge négative, sont moins attirés par la surface des échantillons. La couche déposée devient donc moins sensible à l'adsorption des ions chlorures, point de départ de la corrosion par piqûres [202].

Par ailleurs, la couche recouvrant les parties de l'alliage riches en cuivre permet aussi l'inhibition des réactions cathodiques (la réduction des protons ou de l'oxygène dissous dans le milieu) et par conséquent les réactions d'oxydation du métal [203].

Finalement, la propriété la plus décrite dans la littérature est l'effet « self-healing » de ces couches. Lorsqu'un défaut se forme dans la couche, le chrome hexavalent, qui est relargué en solution, est transporté vers la zone défectueuse et le mécanisme de formation de la couche de conversion à lieu une fois de plus. Ainsi, le défaut est recouvert d'un oxyde de chrome trivalent fortement hydraté et surtout insoluble, ce qui permet de combler durablement la zone de la couche qui est défectueuse [194, 201-205].

Malgré les avantages liés à la très bonne protection apportée par les couches de conversion à base de chrome hexavalent, certains problèmes doivent être soulevés et, en particulier le fait que le chrome hexavalent est extrêmement toxique. En effet, il est classé CMR, c'est-à-dire Cancérigène Mutagène et Reprotoxique, et son utilisation est réglementée par les directives européennes RoHS (Restriction of Hazardous Substances) et REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Ainsi, le chrome hexavalent ne doit plus être présent dans les solutions de conversion afin d'éviter toutes contaminations des agents effectuant les traitements ainsi que pour faciliter l'élimination des déchets tout en préservant l'environnement.

## II. FORMATION DES COUCHES DE CONVERSION CHIMIQUE À BASE DE CHROME TRIVALENT (TCP)

Les couches de conversion à base de chrome trivalent, appelées TCP pour « Trivalent Chromium Process », ne sont pas uniquement composées de chrome trivalent. En effet, du

zirconium est aussi ajouté dans les bains et la couche finale est composée d'oxyde de chrome et d'oxyde de zirconium. La chimie de ce bain de conversion a été brevetée par la NAVAIR (U.S. Navy Naval Air Systems Command) en 2002 [206] : les bains de conversion contiennent des fluoro-zirconates de potassium  $K_2ZrF_6$ , de l'acide fluorhydrique HF ainsi que du sulfate de chrome trivalent  $Cr_2(SO_4)_3$  en faible quantité. Ainsi la couche de conversion formée possède une structure proche de celle formée lors d'un traitement de conversion à base de zirconium seulement (ZrCC) mais l'ajout d'une faible quantité de chrome rend les couches de conversion plus denses que celles uniquement composées de zirconium [207].

Le sel de chrome utilisé est du  $Cr_2(SO_4)_3$  : le chrome est ainsi au degré d'oxydation (+III). À ce degré d'oxydation, le chrome n'est plus toxique pour l'environnement et pour les agents effectuant les traitements et les retouches sur les pièces ; il n'entre plus, pour le moment, dans la catégorie des substances dont l'utilisation est réglementée par les directives européennes RoHS et REACH. Cependant, le chrome, qui est déjà à son degré d'oxydation (+III), ne peut pas être réduit pour former un oxyde de chrome insoluble comme dans le cas de la formation des couches de conversion à base de chrome hexavalent. Ainsi, les mécanismes de formation des couches TCP diffèrent légèrement de ceux des CCC et sont plutôt similaires aux mécanismes de formation des couches ZrCC.

## II.1. FORMATION DE LA COUCHE DE CONVERSION TCP

La formation des couches de conversion à base de zirconium, comme celle de TCP, débute de manière identique à la formation des couches de conversion à base de chrome hexavalent : les ions fluorures, ajoutés à la solution, attaquent le film passif qui s'est formé à la suite des étapes de pré-traitement et empêchent qu'il ne se reforme spontanément [208-210]. Sans cette étape, aucune couche de conversion n'est déposée.

Les étapes qui suivent sont quant à elle différentes : des réactions d'oxydo-réduction ont lieu mais ne permettent pas la formation de la couche de façon directe. L'oxydation de l'aluminium métallique (Équation 3-5) s'accompagne de la réduction des protons pour former de l'hydrogène (Équation 3-6). Du fait de la consommation des protons, le pH de la solution augmente localement en surface de la pièce [209-211]. En effet, Li *et al.* ont mesuré, à l'aide d'une microélectrode de pH en tungstène, l'évolution locale du pH en proche surface de l'échantillon durant le traitement de conversion TCP. Sur la Figure 3-5, qui présente la courbe d'évolution du pH en fonction du temps

d'immersion, on observe l'élévation du pH lors de l'immersion de l'échantillon dans le bain, la valeur passant de 4 à environ 7 [212].

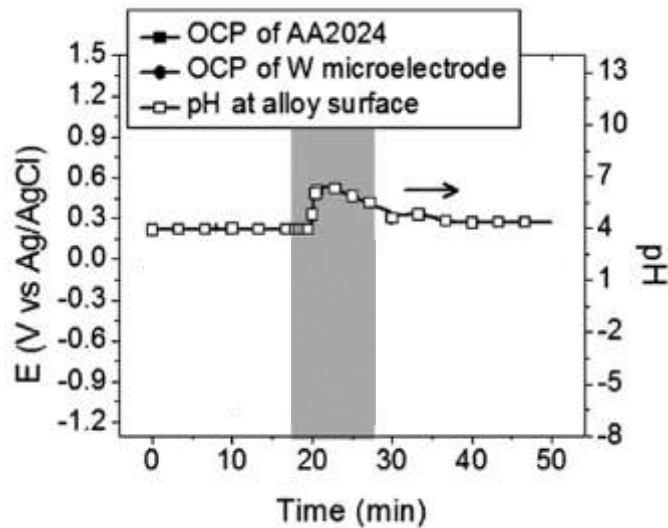
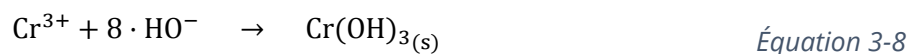
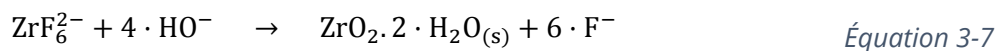


Figure 3-5 : Mesure du pH local sur une surface d'aluminium 2024 T3 avant, pendant (partie grise) et après le traitement de conversion TCP [212].

C'est cette élévation locale du pH qui est le moteur de la formation des couches TCP. En effet, le bain de conversion possède un pH qui est initialement ajusté entre 3,8 et 4, les espèces  $\text{ZrF}_6^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  en solution étant stables dans cette gamme de pH. Lors de la forte augmentation de pH, ces espèces ne sont plus stables et s'hydrolysent permettant la formation d'oxyde de zirconium hydraté (Équation 3-7) et d'oxyde de chrome hydraté (Équation 3-8) qui précipitent en surface des échantillons [211]. La différence avec le traitement de conversion à base de chrome hexavalent se trouve ici : lors de cette réaction d'hydrolyse, les degrés d'oxydation, (+IV) pour le zirconium et (+III) pour le chrome, ne sont pas modifiés.



Les deux étapes de formation des couches de conversion à base de chrome trivalent, à savoir la dissolution de la couche d'oxyde native puis la co-précipitation de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de zirconium, sont largement décrites dans la littérature. Verdalet-Guardiola *et al.* ont

réalisé une étude sur deux alliages d'aluminium 2024 T3, dont un comportant deux états de surface différents (brut de laminage ou poli miroir), dans des bains de conversion au chrome trivalent à la suite d'un dégraissage alcalin et d'un décapage acide. La formation et la croissance des couches ont été étudiées par une mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP) durant l'immersion dans le bain de conversion [167]. Les résultats présentés sur la *Figure 3-6*, mettent en évidence ce mécanisme en deux étapes pour les deux alliages et pour des conditions de surface différentes. Les auteurs attribuent la forte décroissance du potentiel dans les premières secondes de l'immersion à la dissolution du film passif par les ions fluorures. L'augmentation du potentiel qui suit est reliée à la formation de la couche de conversion [167, 184, 213-216].

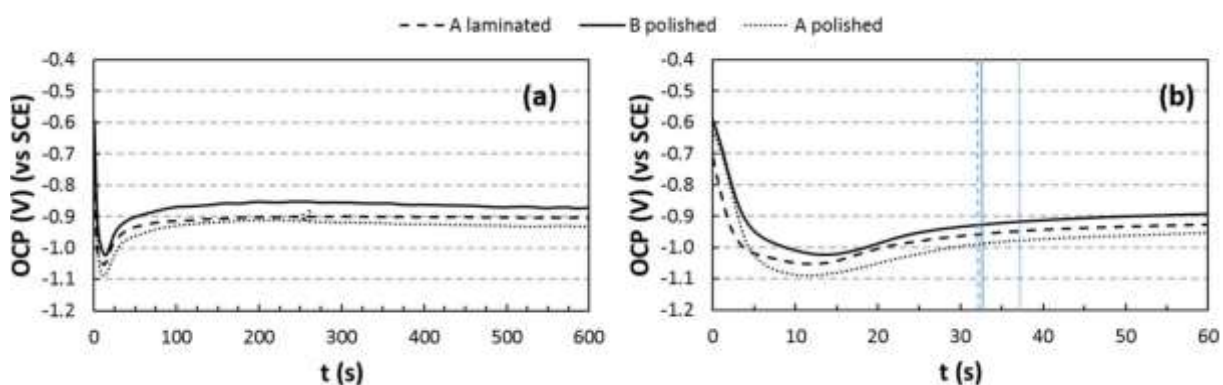


Figure 3-6 : Évolution de l'OCP sur deux alliages d'aluminium 2024 T3 en fonction du temps d'immersion dans un bain de conversion à base de chrome trivalent : a) courbes totales et b) zoom sur la première minute d'immersion [167].

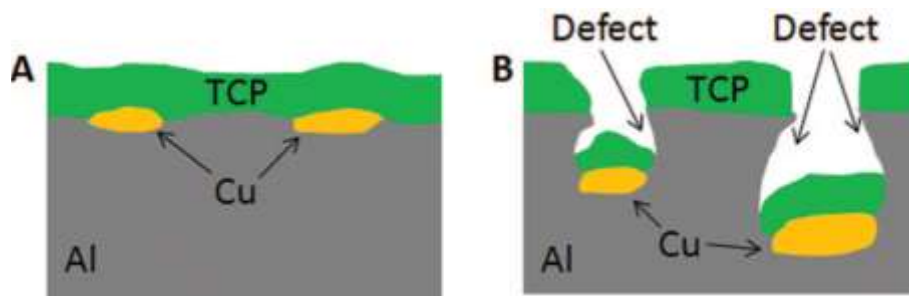
Plus précisément, on observe tout d'abord une forte augmentation du potentiel puis une stabilisation de ce dernier ce qui met en évidence deux phénomènes. Dong *et al.* décrivent ce mécanisme en deux étapes par une première hydrolyse des ions zirconium et chrome formant une couche dense sur toute la surface qui expliquerait donc la forte augmentation du potentiel libre. Cette couche dense interfère ensuite avec la croissance de la couche en limitant le transfert d'électrons par effet tunnel, du fait de son épaisseur, et en bloquant l'accès aux sites cathodiques. Ce deuxième phénomène serait donc relié à la stabilisation du potentiel de circuit ouvert [209].

## II.2. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA FORMATION DE LA COUCHE TCP

### II.2.1. LES PARTICULES INTERMÉTALLIQUES GROSSIÈRES

Ainsi, la formation des couches de conversion chimique à base de chrome trivalent est permise par des réactions d'oxydo-réduction et, comme pour le cas de la corrosion, les processus impliqués sont fortement impactés par la microstructure complexe du substrat, en l'occurrence ici

l'alliage d'aluminium 2024. Lors des étapes de pré-traitement, la plupart des particules intermétalliques grossières ont été déchaussées de la surface des échantillons à traiter. Cependant, ce déchaussement laisse une surface très rugueuse et comportant de nombreux trous. Li *et al.* montrent que le traitement de conversion n'est pas uniforme dans le cas des surfaces pré-traitées au décapage acide. En effet, les nombreux trous laissés en surface ne permettent pas la continuité de la couche de conversion comme le schématise la *Figure 3-7* [143].



*Figure 3-7 : Schéma de la couche de conversion a) sur une surface lisse et b) sur une surface comportant de nombreux trous laissés par le déchaussement des particules grossières lors du décapage acide [143].*

Par ailleurs, il reste tout de même quelques particules intermétalliques grossières, en surface des échantillons décapés, qui impactent localement la croissance de la couche de conversion. Comme cela a été étudié précédemment, la formation de la couche est permise par l'augmentation locale du pH. Cette dernière est la conséquence directe de la consommation des protons lors de la réaction de réduction (*Équation 3-6*) qui se produit sur les sites cathodiques. Finalement, les sites de croissance de la couche TCP sont identiques aux sites de croissance des couches CCC (réduction du chrome hexavalent sur les sites cathodiques).

Ainsi, au niveau des particules intermétalliques grossières, la formation des couches à base de chrome hexavalent et celle des couches à base de chrome trivalent suivent les mêmes étapes, en fonction de la nature des précipités considérés :

- Les particules de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg ont dans un premier temps un comportement anodique vis-à-vis de la matrice d'aluminium et le site cathodique est donc la matrice entourant le précipité grossier. Dans le cas des CCC, le chrome se réduit donc sur la matrice et, dans le cas des TCP, le chrome et le zirconium précipitent au même endroit. Ainsi, comme le montre la *Figure 3-8*, un halo plus sombre est observé autour du précipité de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg. La réduction des protons s'accompagne de l'oxydation du précipité par perte d'un élément d'alliage : le magnésium. Ainsi le précipité, qui s'enrichit en cuivre, devient finalement



cathodique par rapport à la matrice et le traitement de conversion peut alors se poursuivre sur la particule, site de réduction des protons [217].

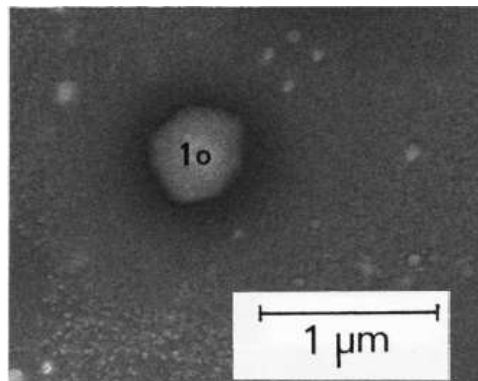


Figure 3-8 : Micrographie MEB d'un précipité de phase S-Al<sub>2</sub>CuMg après un traitement CCC [217].

- Les particules de type Al-Cu-Mn-Fe sont quant à elles directement cathodiques vis-à-vis de la matrice d'aluminium et constituent donc des sites pour la réaction de réduction. De plus, la matrice avoisinante est appauvrie en élément d'alliage, du fait de la formation du précipité grossier, et constitue donc une anode par rapport à la matrice sursaturée en cuivre, plus éloignée du précipité. Ainsi, et comme le présente la Figure 3-9, la formation des couches CCC et TCP ont lieu sur le précipité et sur la matrice sursaturée et provoque une dissolution rapide de la matrice appauvrie en éléments d'alliage [183, 217].

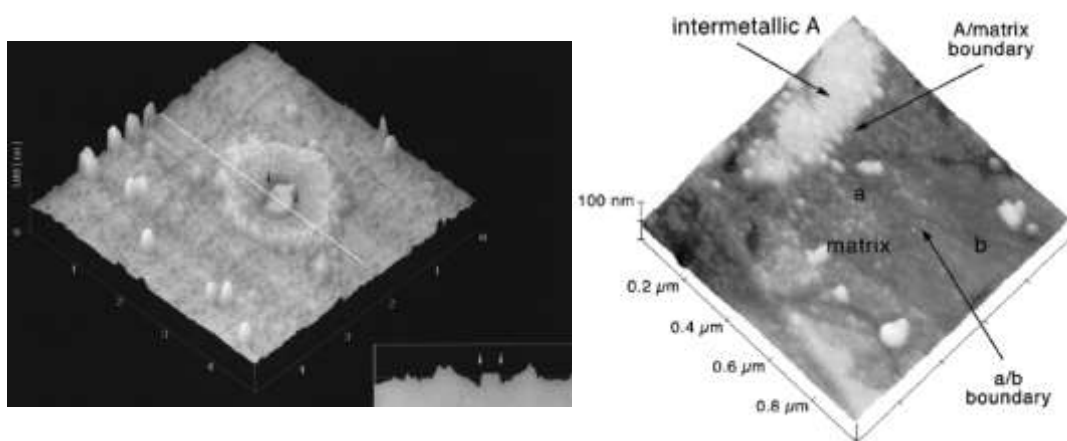


Figure 3-9 : Images AFM de la couche CCC formée sur un précipité de type Al-Cu-Mn-Fe [202, 217].

Plusieurs études confirment la formation des couches TCP au niveau des particules grossières riches en cuivre non déchaussées. Du fait d'une élévation de pH sur les sites riches en cuivre, la formation de la couche s'effectue tout d'abord sur ces sites, comme le montre la Figure 3-10 [218]. Ceci conduit à la croissance de couches de conversion TCP plus épaisses sur les précipités grossiers par rapport à celles formées sur la matrice d'aluminium. Cependant,

l'augmentation locale de l'épaisseur est généralement accompagnée de la formation de défauts au niveau de ces particules [219, 220].

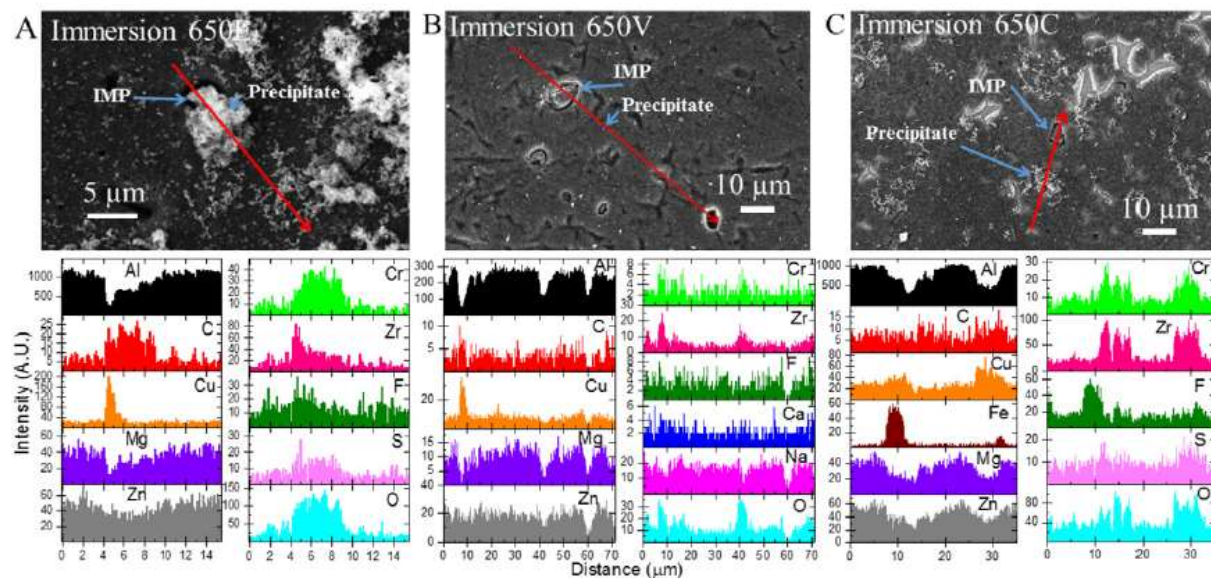
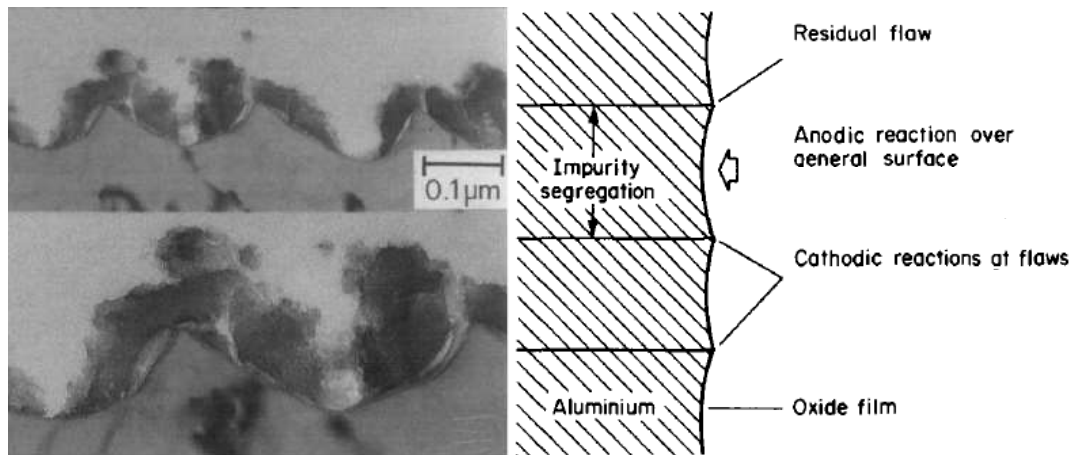


Figure 3-10 : Analyses EDX de la composition de surface après des traitements TCP dans différentes solutions pour un alliage de la série 7000 comportant des précipités riches en cuivre [218].

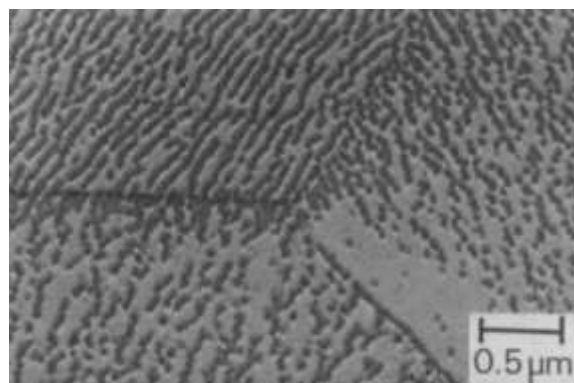
### II.2.2. LES SÉGRÉGATIONS D'ÉLÉMENTS D'ALLIAGE

Les impuretés et les éléments d'alliage sont répartis de manière hétérogène dans la matrice d'aluminium, comme cela a été constaté au travers de la formation des « scallops », ou encore au niveau des joints de grains. Ces variations de composition chimique impliquent des changements de réactivité avec la formation de micro-piles galvaniques au sein de l'alliage. Au niveau des « scallops », les pointes, qui contiennent des impuretés et éléments d'alliage ségrégés, ont un potentiel positif par rapport au fond des « coquilles ». Cette différence de potentiel, comme pour les particules intermétalliques grossières, implique la réduction du chrome hexavalent ou des protons sur les pointes et donc, la couche se forme préférentiellement à ce niveau dans les premiers temps d'immersion (Figure 3-11) [189, 221].



Les joints de grains peuvent aussi contenir des impuretés ségrégées, comme du cuivre ou du fer, et des précipités fins riches en cuivre. Différents cas de figure sont alors possibles :

- Peu d'impuretés ou d'éléments d'alliage sont présents aux joints de grains : lors des pré-traitements, les joints de grains sont peu attaqués mais les différences de composition permettent tout de même la croissance préférentielle de la couche de conversion sur ces sites particuliers. La *Figure 3-12* représente la couche de conversion CCC développée sur un aluminium à haute pureté après 5 secondes d'immersion. On remarque que la croissance se fait préférentiellement sur les joints de grains et sur les impuretés présentes dans le grain [222].



- Un revenu post mise en forme a été réalisé et les joints de grains se retrouvent décorés de précipités intergranulaires ce qui se traduit par une augmentation de leur réactivité dans les bains de pré-traitement. Ainsi, les joints de grains sont gravés : le cas devient similaire aux précipités grossiers déchaussés et la couche qui s'y développe contient beaucoup de défauts.

### II.2.3. LA REDÉPOSITION DU CUIVRE EN SURFACE

Comme cela a été étudié dans la partie précédente, la surface des échantillons est enrichie en cuivre à la suite des étapes de pré-traitement. Cette redéposition du cuivre impacte directement la croissance de la couche de conversion en modifiant les potentiels électrochimiques de surface.

Afin d'accéder à l'effet de la redéposition du cuivre en surface de l'alliage 2024, Campestrini *et al.* ont étudié la formation et la croissance d'une couche de conversion à base de cérium sur des surfaces contenant différents taux de cuivre. La formation des couches de conversion à base de cérium suit le même mécanisme que celui observé pour la formation d'une couche de conversion à base de chrome trivalent : on note ainsi une augmentation du pH au niveau des sites cathodiques induisant la précipitation d'un oxyde de cérium. Ainsi, les auteurs montrent que les couches de conversion formées sur des surfaces enrichies en cuivre sont plus épaisses mais contiennent toutefois beaucoup plus de défauts (*Figure 3-13*) [223, 224].

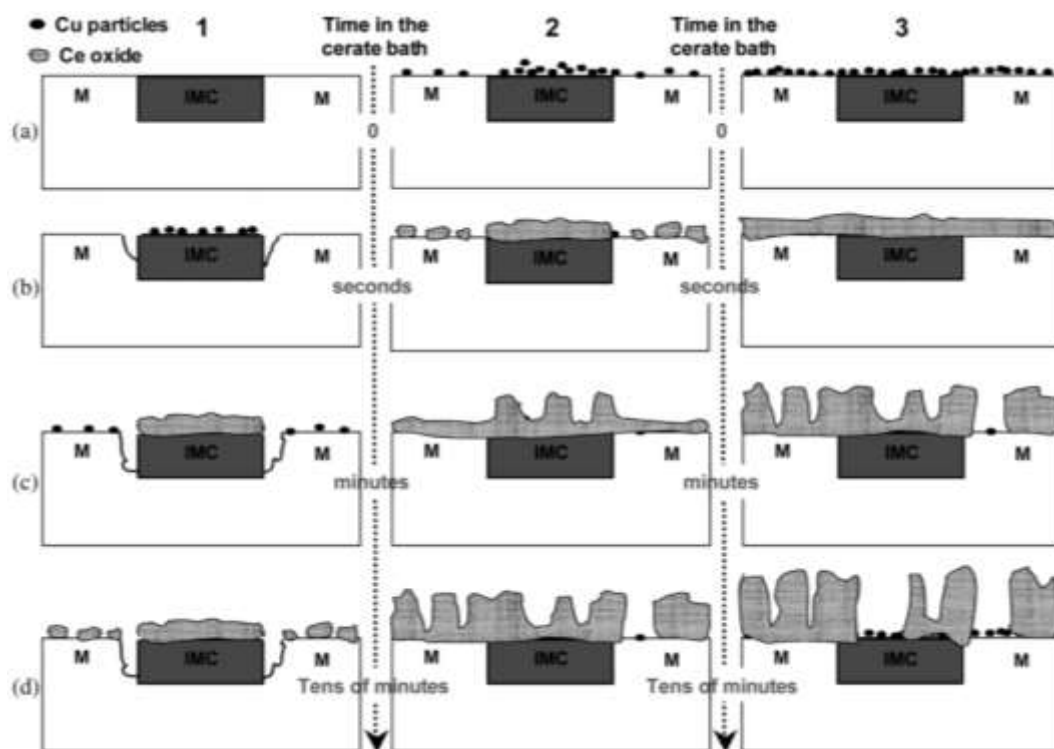


Figure 3-13 : Schématisation de l'influence de la redéposition du cuivre sur la formation et la croissance de la couche de conversion à base de cérium [224].

### III. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION DES COUCHES TCP

#### III.1. STRUCTURE ET COMPOSITION DE LA COUCHE DE CONVERSION

La *Figure 3-14* expose les résultats d'une analyse chimique ToF-SIMS en profondeur réalisée afin de déterminer la composition de la couche de conversion à base de chrome trivalent formée sur un alliage d'aluminium 2024 T3 [138]. Plusieurs points sont à noter :

- Tout d'abord l'intensité du profil de l'oxyde de zirconium est supérieure à celle de l'oxyde de chrome. Cette technique n'est toutefois pas quantitative, sans effectuer au préalable des mesures sur un échantillon de référence. En effet, les intensités mesurées dépendent des rendements d'ionisation de chaque ion, ce rendement dépendant lui-même de la matrice dans laquelle se trouve l'ion analysé. Cependant, d'autres analyses quantitatives permettent de mettre en évidence une plus forte teneur en oxyde de zirconium dans la couche. En effet, la force motrice de la formation et de la croissance de la couche est l'augmentation du pH. Or, l'oxyde de zirconium précipite à un pH inférieur à celui de l'oxyde de chrome. Ainsi, lors de la première augmentation du pH, le zirconium précipite le premier et lors de la diminution du pH, le chrome en solution est de nouveau dans son domaine de stabilité et seul le zirconium continue de précipiter [209]. Ainsi, la composition de la couche donnée par Guo *et al.* est de 40 %<sub>pds</sub> de zirconium et seulement 10 %<sub>pds</sub> de chrome [211].
- Le deuxième résultat mis en avant est l'enrichissement en oxyde à l'interface entre le métal et la couche de conversion. Cet enrichissement peut correspondre au film passif résiduel, qui n'a pas été attaqué par les ions activateurs, et aux nouveaux oxydes qui se forment lors de la formation de la couche de conversion, avec par exemple la réaction d'oxydation de l'aluminium.
- Finalement, cette zone enrichie en oxyde contient aussi des espèces fluorées, l'ion activateur permettant la réduction du film passif.

La couche de conversion peut donc être décomposée en deux parties : une zone interne riche en oxyde d'aluminium et en fluorures d'aluminium, jouant le rôle de couche barrière, et une zone externe riche en oxyde de zirconium et de chrome [167, 168, 210, 211, 225]. On note de plus une augmentation du signal du cuivre à l'interface couche de conversion / métal ; cette augmentation rend compte de l'enrichissement mis en évidence à la suite des étapes de pré-traitement.

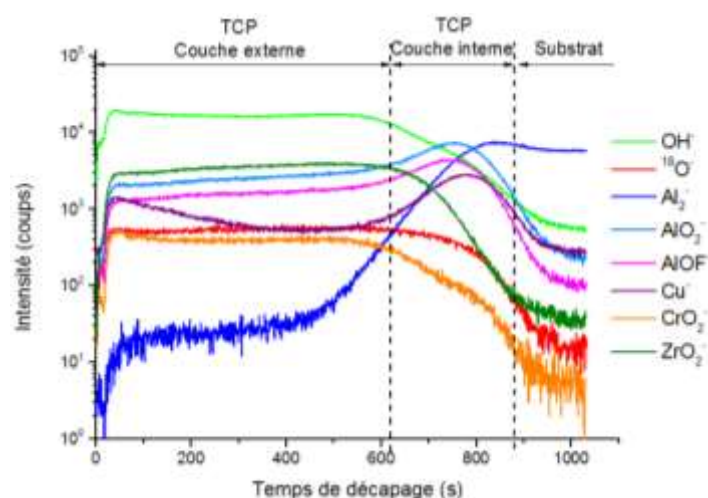


Figure 3-14 : Profil ToF-SIMS en profondeur d'une couche de TCP formée sur un alliage d'aluminium 2024 T3 [138].

Cependant, les hétérogénéités de microstructure présentes au sein de l'alliage d'aluminium 2024 impactent la formation et la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent. Viroulaud a réalisé une étude sur la formation de la couche de conversion à base de chrome trivalent sur différents types de précipités grossiers,  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  et  $\text{Al-Cu-Mn-Fe}$ , ainsi que sur la matrice de l'alliage d'aluminium 2024 T351 (Figure 3-15) [168]. Par comparaison des temps de décapage au ToF-SIMS, on remarque que les épaisseurs des couches sont différentes. En effet, le plateau de l'ion caractéristique du substrat  $\text{Al}_2^-$  est atteint plus rapidement lors de l'analyse de la matrice ce qui indique que les couches de conversion sont plus épaisses sur les particules intermétalliques grossières. En s'intéressant au profil d' $\text{AlO}_2^-$ , l'auteur note même une augmentation de l'épaisseur de la couche au niveau des particules de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$  par rapport aux particules de type  $\text{Al-Cu-Mn-Fe}$ .

La composition de la couche est également modifiée, avec un enrichissement en chrome de la couche formée sur les particules de type  $\text{Al-Cu-Mn-Fe}$  par rapport à celle formée sur la matrice. La couche formée sur les particules de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$  se retrouve encore plus enrichie en chrome que la précédente.

Enfin, l'analyse de ces données permet de mettre en évidence la faible présence de fluor dans les couches de conversion formées sur les particules intermétalliques grossières. Cette faible quantité suggère que la couche d'oxyde n'est pas attaquée dans les premiers temps d'immersion au niveau de ces précipités. Cela peut s'expliquer par la présence d'un film passif hétérogène et



comportant de nombreux défauts permettant ainsi directement les échanges électroniques et donc l'oxydation de l'aluminium.

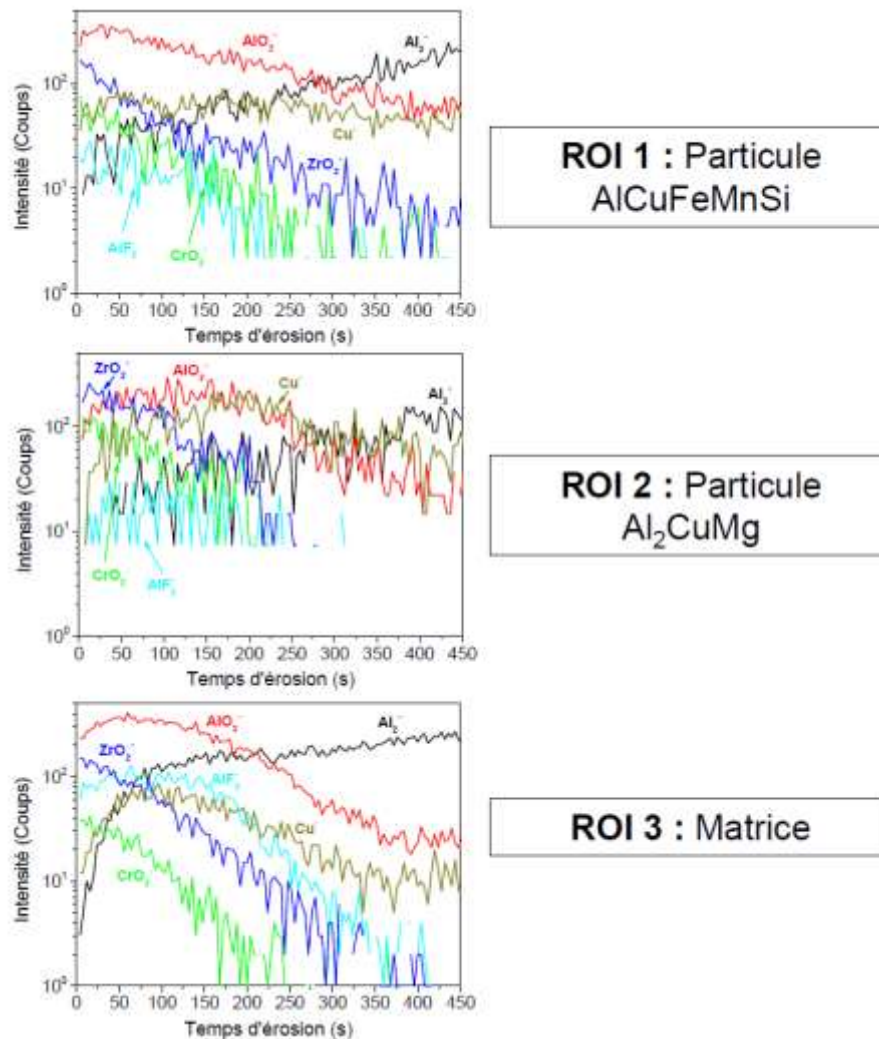


Figure 3-15 : Analyses ToF-SIMS de la couche de TCP formée sur différentes parties de la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 T351 [168].

### III.2. PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION DE LA COUCHE DE CONVERSION

Les traitements de conversion sont mis en place afin de protéger la surface des échantillons des phénomènes de corrosion. La Figure 3-16 présente les courbes de potentiel libre pour un échantillon d'aluminium 2024 T3 nu et un autre revêtu d'une couche TCP. Ainsi, les auteurs indiquent que la couche de conversion formée ennoblit la valeur de potentiel de corrosion. Cette augmentation des valeurs de potentiel libre suggère que les échantillons revêtus sont moins réactifs que l'aluminium sans couche de conversion.

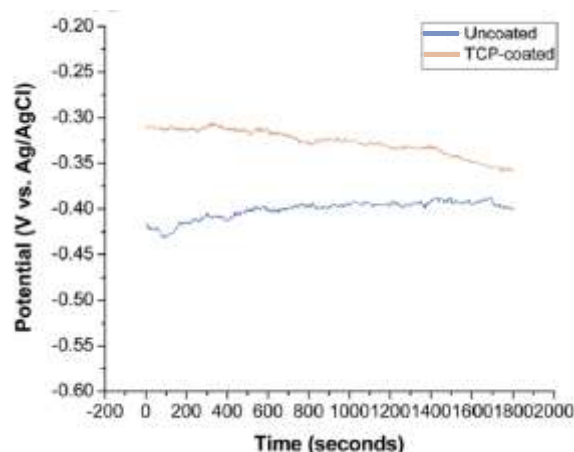


Figure 3-16 : Mesure du potentiel libre dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M : comparaison entre un échantillon nu et un échantillon revêtu pour l'alliage d'aluminium 2024 T3 [225].

Afin de valider la relation entre l'augmentation de la valeur du potentiel de corrosion et la diminution de la réactivité de la surface des échantillons, il faut s'intéresser aux valeurs du courant de corrosion. La Figure 3-17 présente les essais de polarisation réalisés pour un alliage d'aluminium 2024 nu, pré-traité et revêtu. La formation de la couche de conversion à base de chrome trivalent induit une augmentation de la valeur du potentiel de corrosion, en accord avec l'évolution du potentiel libre présenté précédemment, et une diminution du courant de corrosion. Les densités de courant cathodiques sont plus faibles ce qui met en évidence l'effet d'inhibition cathodique de cette couche de conversion. Cette inhibition s'explique par l'épaississement de la couche d'oxyde en surface et ainsi par la difficulté de l'oxygène dissout de se réduire sur la surface métallique. De plus, le potentiel de rupture, qui correspond à l'amorçage de piqûres de corrosion, est décalé vers des potentiels plus nobles, mettant encore une fois en avant la diminution de la réactivité des échantillons revêtus.



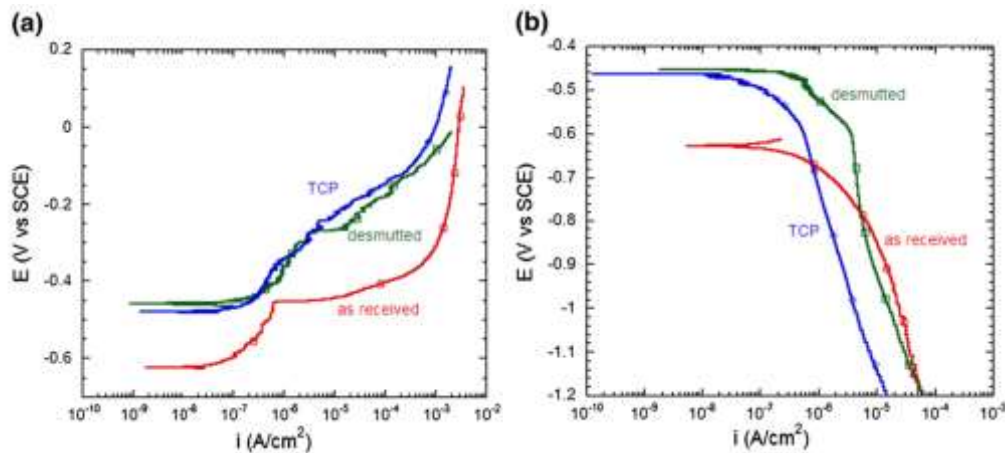


Figure 3-17 : Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 T3 nu, pré-traité et revêtu d'une couche TCP dans une solution diluée d'Harrison ( $\text{NaCl}$  0,05 %pds +  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,35 %pds) [211].

Guo *et al.* ont également mesuré la résistance de polarisation pour l'alliage d'aluminium 2024 (Figure 3-18). Les résultats indiquent que les échantillons revêtus d'une couche de conversion à base de chrome trivalent possèdent une valeur de résistance de polarisation  $R_p$  presque 10 fois supérieure à celle de l'échantillon non-traité. Encore une fois, la diminution de la réactivité des échantillons revêtus est mise en évidence ici. Cependant, les auteurs indiquent que les valeurs de résistance mesurées traduisent la présence de défauts au niveau de la couche car les valeurs restent tout de même inférieures à  $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  (valeur atteinte pour les couches denses et homogènes). Ainsi, l'oxygène dissout en solution peut plus facilement entrer en contact avec la surface métallique en utilisant les canaux formés par les défauts de la couche barrière [225, 226].

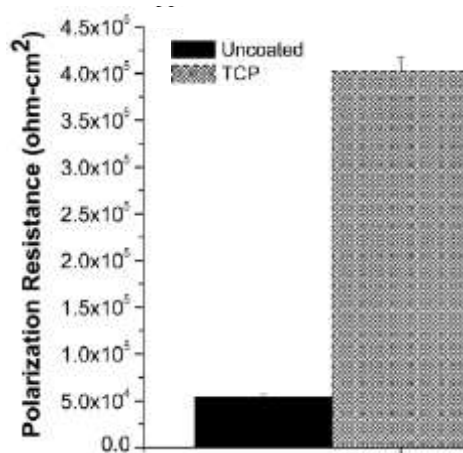


Figure 3-18 : Résistance de polarisation mesurée dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M : comparaison entre un échantillon nu et un échantillon revêtu de l'alliage d'aluminium 2024 T3 [225].

#### IV. INFLUENCE DU POST-TRAITEMENT SUR LA TENUE EN CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024 REVÊTU D'UNE COUCHE TCP

Pour cette étude, les échantillons, revêtus d'une couche de conversion à base de chrome trivalent, subissent ensuite une étape de post-traitement ayant pour but d'améliorer les propriétés anti-corrosion des couches. Ce traitement consiste en l'immersion des échantillons dans des bains contenant une terre rare et du peroxyde d'hydrogène.

Ely *et al.* ont réalisé une étude sur l'effet d'un post-traitement sur les propriétés anti-corrosion d'une couche de conversion à base de chrome trivalent. Le bain de post-traitement étudié est un mélange de lanthane et de peroxyde d'hydrogène ; lors de cette étude, les auteurs ont découpé les effets de chacun des composants. La *Figure 3-19* représente les courbes de polarisation des échantillons en fonction du post-traitement réalisé [227].

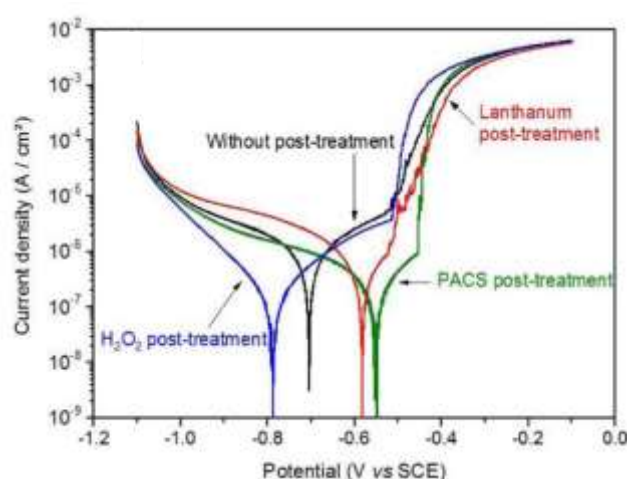


Figure 3-19 : Courbes de polarisation, dans NaCl 0,1 M, de l'alliage 2024 T3 en fonction de l'étape de post-traitement réalisée [227].

L'échantillon possédant la plus faible résistance à la corrosion est l'échantillon qui n'a pas subi de post-traitement. En effet, son courant de corrosion est le plus élevé et son potentiel de rupture, correspondant au début de la corrosion par piqûres, est l'un des plus bas. Le post-traitement, qu'il soit partiel ou complet, permet donc d'améliorer la résistance à la corrosion des matériaux revêtus. Cependant, les effets des composants du post-traitement sont distincts : l'échantillon ayant subi le traitement  $H_2O_2$  possède les plus faibles courants cathodiques tandis que celui ayant subi le traitement au lanthane voit son potentiel de rupture légèrement augmenter. Enfin, l'échantillon ayant subi le traitement complet possède les meilleures propriétés anti-corrosion avec un courant de corrosion faible, des courants anodique et cathodique plus faibles, et un potentiel de rupture plus élevé. La synergie du lanthane et du peroxyde d'hydrogène permet

donc une amélioration des propriétés anti-corrosion des couches de conversion à base de chrome trivalent. Cela peut s'expliquer par trois mécanismes :

- L'inhibition anodique : la formation de la couche et la densification de cette dernière lors de l'étape de post-traitement sur l'aluminium permettent de limiter les réactions d'oxydation.
- L'inhibition cathodique : lors de l'immersion de l'échantillon dans une solution corrosive, le lanthane est libéré et mène à la formation d'un film d'hydroxyde dense en surface des parties cathodiques de l'alliage, comme les particules intermétalliques grossières [138, 228, 229].
- L'autocicatrisation : Li *et al.* mettent en évidence la possible réduction de l'oxygène dissous sur les surfaces cathodiques de l'alliage par diffusion dans la couche de conversion. Les auteurs indiquent que cette réduction peut mener à la formation de peroxyde d'hydrogène qui peut ensuite oxyder le chrome trivalent présent dans les couches de conversion en chrome hexavalent. En effet, le chrome hexavalent est retrouvé en plus grande quantité au niveau des précipités grossiers riches en cuivre [230]. Dans le cas des post-traitements, de l'eau oxygénée est ajoutée volontairement aux bains. En plus d'aider à la formation de la couche d'hydroxyde de lanthane, cette dernière peut donc aussi oxyder légèrement le chrome trivalent présent en chrome hexavalent, comme présenté en *Figure 3-20*. La faible quantité de chrome hexavalent permet d'améliorer les propriétés anti-corrosion des couches tout en restant en dessous des quantités maximales fixées par les réglementations européennes [227].



Figure 3-20 : Effet de l'eau oxygénée sur l'oxydation du chrome trivalent dans les couches TCP [227].



## Chapitre 2. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### I. LE TRAITEMENT DE CONVERSION

À la suite des étapes de pré-traitement, les échantillons sont immergés dans un nouveau bain pour faire croître à leur surface la couche de conversion. Le traitement de conversion comprend deux étapes : une étape de conversion dans un bain contenant du chrome trivalent et du zirconium, et une étape de post-traitement dans un bain contenant une terre rare, le lanthane. Ces étapes sont regroupées en *Figure 3-21*. Tous les traitements de conversion ont été effectués au sein de l'entreprise MECAPROTEC Industries (Muret – France). Comme pour les bains de pré-traitement, ces bains de 4,5 L sont montés dans des béciers de 5 L et la température est régulée par des plaques chauffantes permettant aussi d'agiter les solutions. Les bains utilisés sont, dans tous les cas, des bains neufs.

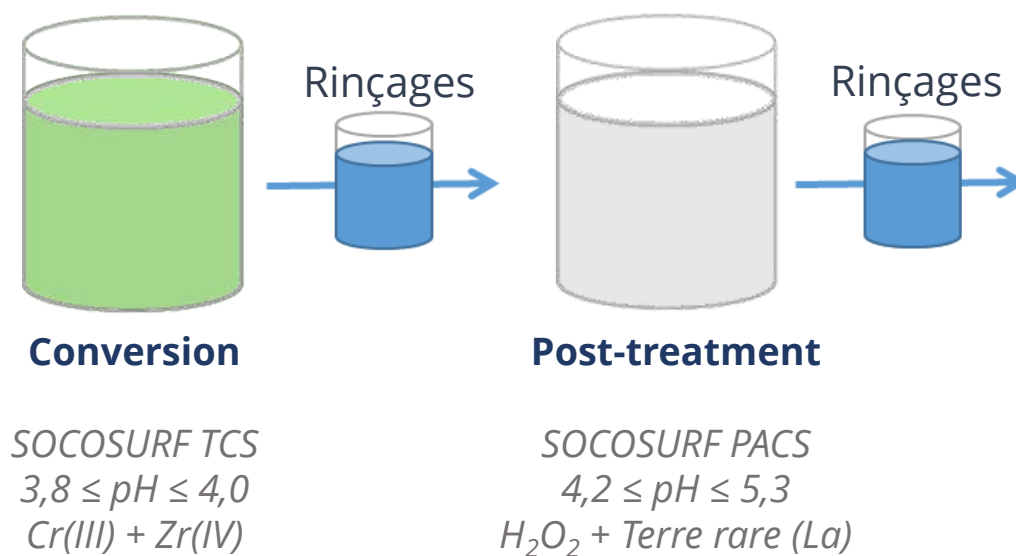


Figure 3-21 : Schéma de la ligne de traitement de conversion utilisée.

#### I.1. L'ÉTAPE DE CONVERSION À BASE DE CHROME TRIVALENT

La première étape est donc celle de conversion à base de chrome trivalent. Les sels utilisés pour le montage des bains de conversion sont des sels de Cr(III) et de fluorozirconate, ce qui correspond à la solution commerciale Socosurf TCS (Socomore – France). Les sels de chrome et de zirconium ont été fournis par l'entreprise MECAPROTEC Industries (Muret – France). Le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution d'ammoniaque diluée à 10 % en volume pour atteindre la valeur de pH = 3,9 (conformément aux recommandations de l'entreprise Socomore qui indique que le pH doit se situer entre pH = 3,8 et pH = 4,0). Les échantillons sont immergés pendant

10 minutes dans un bain non agité, dont la température est régulée à 40 °C. Comme après les étapes de pré-traitement, les échantillons subissent, en fin de traitement, un rinçage « mort » et un rinçage « vif » à l'eau osmosée.

## I.2. LE POST-TRAITEMENT AU LANTHANE

Le bain de post-traitement contient un sel de lanthane et du peroxyde d'hydrogène, fournis par l'entreprise MECAPROTEC Industries (Muret – France). Cette formulation de laboratoire correspond à la solution commerciale Socosurf PACS (Socomore – France). Les échantillons y sont immergés pendant 5 minutes à température ambiante et le pH est ajusté à une valeur comprise entre pH = 4,2 et pH = 5,3. Encore une fois, les échantillons subissent un rinçage « mort » et un rinçage « vif » à l'eau osmosée après le post-traitement.

La dernière étape du traitement de conversion est une étape de séchage à l'étuve à 60 °C pendant 10 minutes. Les échantillons sont ensuite stockés pendant une durée de 24 heures minimum avant toute caractérisation. L'influence des conditions de stockage a été étudiée et est reportée en *Annexe 1* ; tous les résultats présentés dans cette partie concernent des échantillons stockés à l'air du laboratoire.

## II. CARACTÉRISATION DES COUCHES DE CONVERSION

### II.1. INTERFÉROMÉTRIE

La rugosité des matériaux revêtus d'une couche de conversion à base de chrome trivalent a été évaluée sur la base de mesures en profilométrie optique interférentielle. Cette technique non destructive permet de quantifier les très faibles variations de topologie à la surface des échantillons avec une résolution verticale de l'ordre de 1 nm. Le principe de la mesure est décrit dans la thèse de Baret-Blanc [99]. Une onde lumineuse monochromatique est divisée en deux faisceaux : l'un est réfléchi par la surface de l'échantillon étudié et l'autre par un miroir de référence plan (*Figure 3-22*). Les deux faisceaux sont ensuite recombinaisonnés et la superposition de ces derniers permet d'obtenir une image d'interférence. La mesure finale consiste en l'enregistrement de quatre images d'interférence avec des chemins optiques différents. Les franges d'interférences obtenues sont d'intensités différentes et correspondent chacune à une courbe de niveau de la surface de l'échantillon ; ainsi une image en trois dimensions est obtenue.

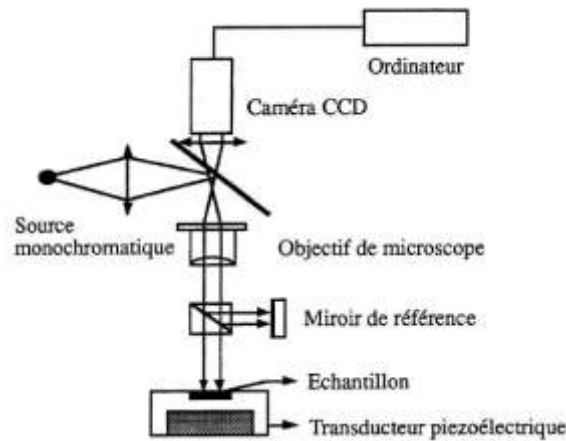


Figure 3-22 : Schéma d'un profilomètre optique interférentiel [99].

Le profilomètre optique interférentiel utilisé dans le cadre de cette thèse est un modèle S Neox de la marque Sensofar. Afin de remonter à la rugosité des échantillons revêtus, les données ont ensuite été traitées à l'aide du logiciel Mountains Map de la marque Digital Surf.

## II.2. COLORIMÉTRIE

En fonction des épaisseurs des couches de conversion, les échantillons n'apparaissent pas de la même couleur. Comme pour l'interférométrie, ce changement de couleur est dû aux différentes interférences entre deux ondes lumineuses qui peuvent être constructives ou destructives ce qui modifie la couleur perçue par l'œil humain. Les deux ondes lumineuses correspondent à l'onde réfléchiée sur la surface métallique et à l'onde réfléchiée à la surface de la couche, comme représenté sur la Figure 3-23 [231, 232].

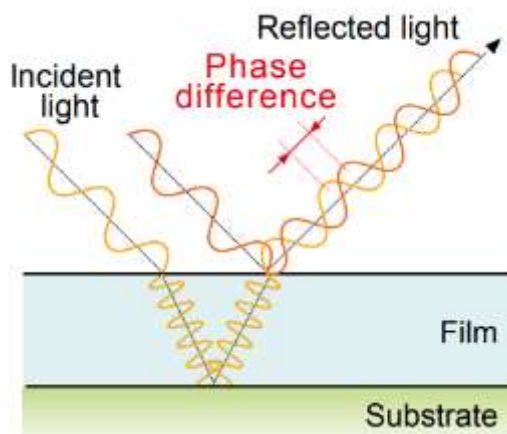


Figure 3-23 : Interférences entre deux ondes lumineuses après réflexion sur un échantillon revêtu d'après [233].

Le fait que les couleurs perçues soient différentes en fonction de l'épaisseur de la couche de conversion vient du fait que les distances interfranges sont réduites lorsque la couche devient plus épaisse comme le montre la *Figure 3-24*. Ainsi les interférences constructives et destructives sont différentes en fonction de l'épaisseur, expliquant donc les variations de couleur.

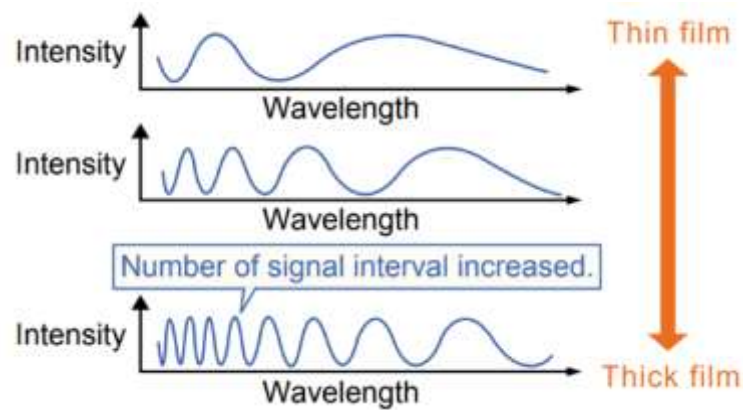


Figure 3-24 : Modification de la distance interfranges en fonction de l'épaisseur de la couche d'après [233].

La couleur des couches de conversion a été évaluée à l'aide d'un spectrophotomètre CM-2500d de la marque KONICA MINOLTA. Le faisceau monochromatique provient d'un flash généré par une lampe à arc xénon et la mesure est doublée et moyennée. Les résultats sont obtenus dans le repère de couleur CIE  $L^*a^*b^*$  (*Figure 3-25*) qui est un espace dédié aux mesures de couleurs de surface, comme les peintures, les encres ou les teintures [234-236] :

- L'axe  $L^*$  représente la clarté et est défini sur l'intervalle 0 (noir) à 100 (blanc).
- L'axe  $a^*$  correspond à l'axe vert ( $-a^*$ ) / rouge ( $+a^*$ ).
- L'axe  $b^*$  correspond, quant à lui, à l'axe bleu ( $-b^*$ ) / jaune ( $+b^*$ ).

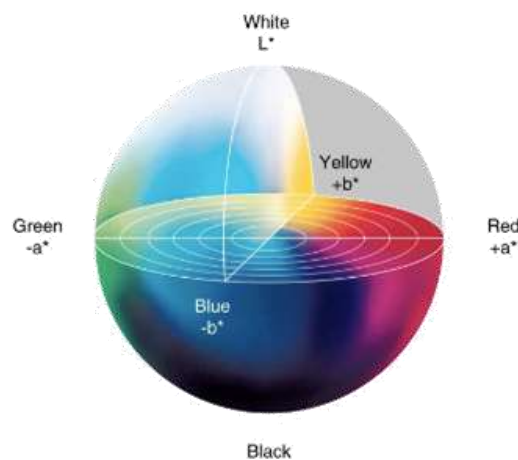


Figure 3-25 : Repère de couleur CIE  $L^*a^*b^*$ .



### II.3. ELLIPSOMÉTRIE SPECTROSCOPIQUE

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique non destructive permettant de calculer l'épaisseur des couches formées sur un substrat. Cette méthode, qui reste réservée aux couches fines [237], permet d'analyser des structures complexes formées de plusieurs couches et permet aussi de mesurer la rugosité d'interface [238].

Une onde incidente monochromatique et polarisée, d'une amplitude donnée, est envoyée vers la surface de l'échantillon. Du fait de l'indice optique du milieu et de l'épaisseur des couches, l'onde qui est réfléchi sur la surface métallique possède une amplitude différente de l'onde incidente, en plus d'être déphasée (*Figure 3-26*). Sur la base de l'analyse des ondes incidente et réfléchi, cette méthode permet donc de comparer les épaisseurs de différents échantillons possédant une couche de conversion similaire en ce qui concerne la composition, et donc avec les mêmes indices optiques.

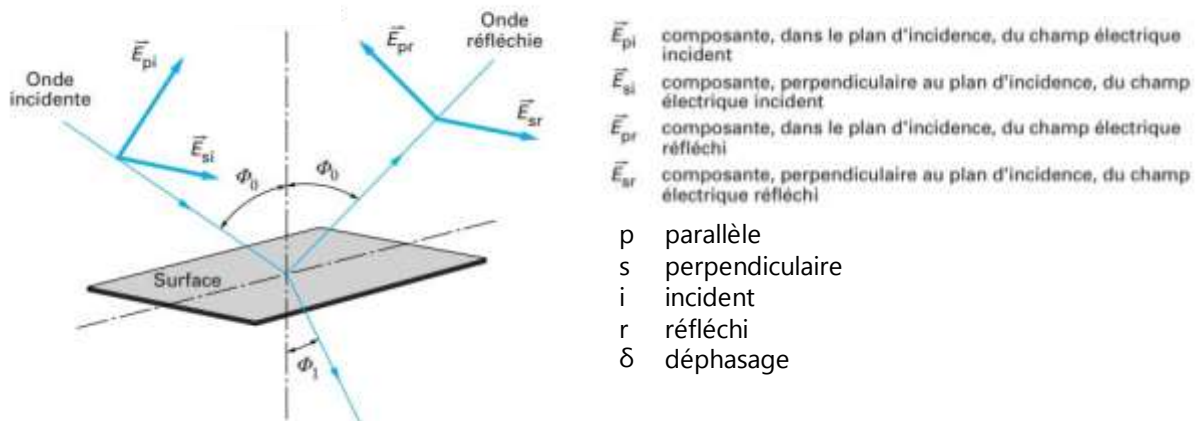


Figure 3-26 : Modification de la polarisation après réflexion sur une surface revêtue [238].

Par le calcul des coefficients de réflexion des polarisations parallèle (*Équation 3-9*) et perpendiculaire (*Équation 3-10*) et en utilisant la relation de Fresnel (*Équation 3-11*), la mesure d'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir directement l'amplitude et le déphasage de l'onde réfléchi (*Équation 3-12*) [238-240].

Coefficient de réflexion pour une polarisation parallèle :

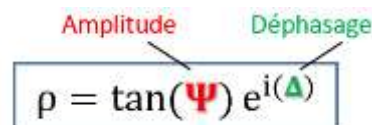
$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \cdot e^{j\delta_p} \quad \text{Équation 3-9}$$

Coefficient de réflexion pour une polarisation perpendiculaire :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \cdot e^{j\delta_s} \quad \text{Équation 3-10}$$

Relation de Fresnel :

$$\rho = \frac{r_s}{r_p} = \left| \frac{r_s}{r_p} \right| e^{i(\delta_s - \delta_p)} \quad \text{Équation 3-11}$$



The diagram shows the equation  $\rho = \tan(\Psi) e^{i(\Delta)}$  enclosed in a blue rectangular box. Above the box, the word 'Amplitude' is written in red and 'Déphasage' in green. Arrows point from these words to the  $\tan(\Psi)$  and  $e^{i(\Delta)}$  terms respectively. The  $\Psi$  in the tangent function is red, and the  $\Delta$  in the exponent is green.

Équation 3-12

L'ellipsomètre spectroscopique utilisé est un modèle SE-2000 de la marque Semilab. Une fois les amplitudes et déphasages enregistrés, les données sont traitées à l'aide du logiciel Spectroscopic Ellipsometry Analyzer (SEA) développé par Semilab. Les modèles utilisés seront présentés dans le chapitre suivant.

#### II.4. DÉCOUPE FIB (FOCUS ION BEAM)

Afin de vérifier les épaisseurs des couches de conversion modélisées par ellipsométrie spectroscopique, des images MEB-FEG en coupe des couches ont été réalisées. Pour cela, les échantillons sont dans un premier temps métallisés à l'or afin de créer une couche épaisse et protectrice permettant ainsi de ne pas altérer la couche de conversion pendant la découpe ; cette métallisation permet aussi d'avoir un meilleur contraste au MEB-FEG et donc de mieux repérer la couche de conversion.

La suite des étapes est réalisée à l'intérieur d'un MEB-FEG FEI HELIOS 600i. Les échantillons métallisés à l'or sont recouverts par un dépôt de carbone, d'une épaisseur d'environ 0,5  $\mu\text{m}$ , en utilisant du naphthalène ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) comme précurseur. Afin de réaliser ce dépôt, les paramètres du faisceau sont fixés à une tension de 5 kV et à une intensité de 2,5 nA. Ensuite, un dépôt ionique de platine plus épais, environ 2  $\mu\text{m}$ , est réalisé à l'aide d'un précurseur de méthylcyclopentadiényl(tri-méthyl) platine ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ ). Ce dépôt est effectué sous des

conditions de tension de 30 kV et d'intensité de 0,43 nA. Ces différents dépôts permettent de protéger la couche de conversion lors de la découpe.

Finalement, une coupe de la couche de conversion est réalisée grâce au canon ionique au gallium dont le MEB-FEG est équipé ; cette technique de découpe ionique s'appelle Focus Ion Beam (FIB). Cette étape est effectuée à une tension de 30 kV et à une intensité variant de 47 nA à 80 pA.

L'observation des échantillons en coupe est possible en tiltant la platine du MEB-FEG ; il faut donc prendre en compte ce tilt lors des mesures des épaisseurs. En effet, les distances selon la direction horizontale ne sont pas modifiées alors que les distances selon la direction verticale sont à multiplier par  $\cos(38^\circ)$  du fait d'un tilt de  $52^\circ$ .

### III. ÉVALUATIONS DES PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION

Le comportement en corrosion des échantillons revêtus d'une couche de conversion à base de chrome trivalent a été étudié dans une solution de NaCl 0,5 M. Toutefois, pour certains essais spécifiques, un électrolyte différent a été retenu ; cette indication sera donnée lors de la présentation des résultats correspondants. L'influence de la préparation de surface a aussi été évaluée en comparant les résultats obtenus avec une surface polie et une surface brute de laminage ; les résultats sont présentés en *Annexe 2*. Dans cette partie, seuls les échantillons polis jusqu'au micron ont été étudiés.

#### III.1. SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE (SIE)

La plupart des phénomènes de corrosion impliquent différents processus qui se produisent soit en même temps, soit à la suite les uns des autres et avec des cinétiques différentes. Afin de caractériser ces processus, se produisant au niveau de l'interface électrolyte / échantillon, des techniques électrochimiques transitoires peuvent être utilisées. La méthode transitoire la plus utilisée est la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), qui permet de différencier les processus électrochimiques en fonction de leur constante de temps.

Il faut dans un premier temps atteindre un état stationnaire  $E_0$  entre la surface de l'échantillon et le milieu aqueux. Lorsque ce dernier est atteint, le système électrochimique est perturbé par une tension sinusoïdale de faible amplitude  $\Delta E$  (*Équation 3-13*), comme schématisé en *Figure 3-27*, et ce sur une large gamme de fréquence. À la suite de la déstabilisation du système, les réactions électrochimiques se trouvent hors équilibre, ce qui a pour conséquence une

modification du flux de charges et de matière. Ces différents flux induisent une variation du courant (Équation 3-14) qui est ensuite enregistré par le potentiostat / galvanostat.

$$E = E_0 + |\Delta E| \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad \text{Équation 3-13}$$

$$I = I_0 + |\Delta I| \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad \text{Équation 3-14}$$

avec  $|\Delta E|$  et  $|\Delta I|$  les amplitudes du potentiel et du courant,  $\omega$  la pulsation du système qui vaut  $2 \cdot \pi \cdot f$  ( $f$  étant la fréquence à laquelle le système est perturbé) et  $\varphi$  l'angle de déphasage entre le courant sinusoïdal et le potentiel sinusoïdal.

En faisant varier la fréquence de perturbation, il est possible de séparer les phénomènes mis en jeu. En effet, les réactions électrochimiques possèdent des cinétiques différentes ; c'est pourquoi, dans le domaine des hautes fréquences, seules les réactions les plus rapides ont le temps de se produire. Dans le domaine des basses fréquences, la réponse provient des réactions les plus lentes, qui ont cette fois le temps de se produire, mais aussi des réactions les plus rapides. Ainsi, à très haute fréquence, aucune réaction n'a lieu et la réponse provient uniquement de la résistance de l'électrolyte alors qu'à très basse fréquence, toutes les réactions ont lieu ce qui permet d'obtenir une réponse globale du système électrochimique.

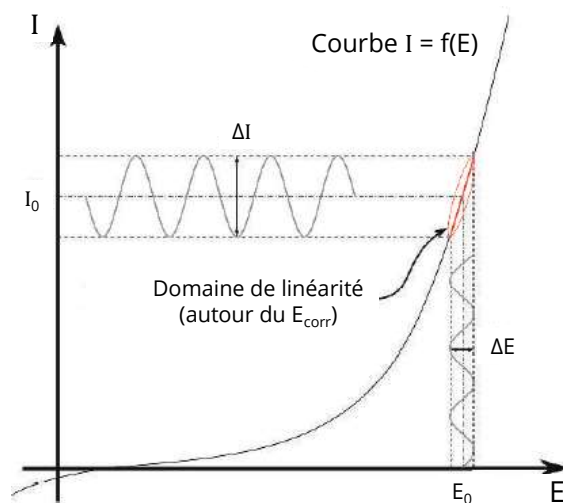


Figure 3-27 : Système électrochimique non-stationnaire soumis à une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  [241, 242].

L'impédance est définie comme étant le rapport des amplitudes du potentiel et du courant (Équation 3-15). Cette dernière peut aussi être décrite dans le domaine complexe (Équation 3-16), comportant une partie réelle  $Z_r$  ainsi qu'une partie imaginaire  $Z_j$  ; l'impédance est alors caractérisée par son module (Équation 3-17) et sa phase (Équation 3-18).

$$Z(\omega) = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \cdot e^{j\cdot\varphi} = |Z| \cdot e^{j\cdot\varphi} \quad \text{Équation 3-15}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad \text{Équation 3-16}$$

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad \text{Équation 3-17}$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left( \frac{Z_j}{Z_r} \right) \quad \text{Équation 3-18}$$

L'évolution de l'impédance en fonction de la fréquence de perturbation est classiquement représentée dans le plan complexe de Nyquist, où l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance  $-Z_j$  est tracé en fonction de la partie réelle de cette dernière  $Z_r$ , sur un repère orthonormé. Une autre représentation généralement utilisée est le diagramme de Bode, où le logarithme du module de l'impédance  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  sont tous les deux tracés en fonction du logarithme de la fréquence de perturbation.

Les réactions qui se produisent à l'interface système / électrolyte sont des réactions d'oxydo-réduction impliquant des échanges électroniques. Ainsi le système peut être représenté par un circuit électrique, appelé circuit équivalent. Chaque phénomène peut donc être représenté par des éléments électriques, comme une résistance, un condensateur ou une bobine. Ces éléments peuvent être branchés en parallèle si les réactions sont simultanées, ou en série lorsque les réactions sont consécutives. Cela permet ainsi de modéliser la réponse électrochimique afin d'extraire des paramètres électriques (résistance, capacité ou inductance) pour chaque phénomène électrochimique.

Afin de réaliser les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique, les paramètres suivants ont été sélectionnés :

- Une OCP d'une heure minimum est réalisée dans un premier temps afin d'obtenir un état stationnaire, dans une solution de NaCl 0,5 M.
- Le potentiel stationnaire de référence  $E_0$  correspond au potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ .
- La perturbation du système  $\Delta E$  est de  $\pm 20$  mV.
- La gamme de fréquence étudiée varie de  $10^5$  Hz à  $10^{-2}$  Hz.

### III.2. BROUILLARD SALIN (BS)

Les essais de tenue au brouillard salin ont été effectués dans une enceinte de la marque Ascott modèle S120iS, présentée en *Figure 3-28*. Ce test permet de reproduire, dans une enceinte fermée, des conditions atmosphériques neutres et corrosives ; pour cela une solution concentrée en NaCl est vaporisée pour former un brouillard agressif pour les échantillons présents dans l'enceinte.



*Figure 3-28 : Enceinte de brouillard salin ascott S120iS.*

Afin de réaliser ces essais de tenue au brouillard salin, les normes NF EN ISO 9227:2006 et ASTM B117 ont été suivies [243, 244]. Ainsi les paramètres d'essais sont :

- La solution agressive est une solution de NaCl à  $50 \pm 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ce qui correspond à  $0,86 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La concentration est contrôlée par mesure de densité qui, à  $25^\circ\text{C}$ , est comprise entre 1029 et  $1036 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .
- Le pH de la solution est compris entre 6,5 et 7,2. Une solution de soude et une solution d'acide chlorhydrique permettent d'ajuster sa valeur.
- La température de l'intérieur de l'enceinte est de  $35 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- La pression dans la chambre est de  $0,98 \pm 0,10 \text{ bar}$ .
- Les échantillons sont placés sur un support afin de former un angle de  $20^\circ$  par rapport à la direction verticale.

Le contrôle de l'avancée de la corrosion est visuel et a été effectué par le même opérateur ; les piqûres sont comptées chaque jour. La fin des essais est déterminée par l'apparition de la cinquième piqûre sur des échantillons de  $1 \text{ dm}^2$ .

## Chapitre 3. STRUCTURE DES COUCHES DE CONVERSION ET COMPOTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS

Après avoir étudié le comportement en corrosion des différents matériaux nus et leur réactivité dans les bains de pré-traitement, la suite de l'étude porte sur les propriétés anti-corrosion des couches de conversion à base de chrome trivalent en fonction de la microstructure sur laquelle elles se sont formées. Ce chapitre concerne uniquement l'influence de la microstructure sur la croissance des couches et le comportement en corrosion des systèmes revêtus ; le comportement mécanique et plus particulièrement l'évolution de la durée de vie en fatigue en fonction de l'étape du traitement de conversion considérée, est présentée en *Annexe 3* pour l'échantillon Référence de la tôle fine, sous la forme d'une publication.

### I. ÉCHANTILLON RÉFÉRENCE (AA2024 T3)

Dans un premier temps, la couche de conversion formée sur l'échantillon de Référence, provenant de la tôle fine laminée à froid d'un alliage d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3, a été caractérisée. Les résultats obtenus serviront de référence pour mettre en évidence l'influence de l'état microstructural sur les propriétés de la couche de conversion.

#### I.1. STRUCTURE DE LA COUCHE DE CONVERSION

##### I.1.1. FORMATION DE LA COUCHE

La *Figure 3-29* présente l'évolution du potentiel libre de l'échantillon Référence dans le bain de conversion TCS. La valeur du potentiel décroît très rapidement dans les premières secondes d'immersion pour atteindre une valeur minimale. Cette diminution peut être attribuée à l'amincissement de la couche d'oxyde par les ions fluorures comme cela est largement suggéré dans la littérature [190, 213-215, 220]. Ce phénomène conduit ensuite à la dissolution de l'aluminium métallique ; le potentiel négatif atteint permet la réduction de l'oxygène et des protons, ce qui implique une élévation locale du pH [212, 245]. Dans ces conditions, la déposition de la couche de conversion à base de chrome trivalent et de zirconium devient possible [211]. Après avoir atteint une valeur minimale, le potentiel libre de l'échantillon Référence augmente donc graduellement pour finalement devenir relativement stable. L'augmentation de la valeur de l'OCP correspond à la formation de la couche de conversion jusqu'à ce que celle-ci recouvre la surface métallique en totalité. L'étape suivante correspond à une précipitation additionnelle

d'oxyde de zirconium hydraté et d'oxyde de chrome permettant l'épaississement de la couche de conversion sans modification de la valeur du potentiel [215].

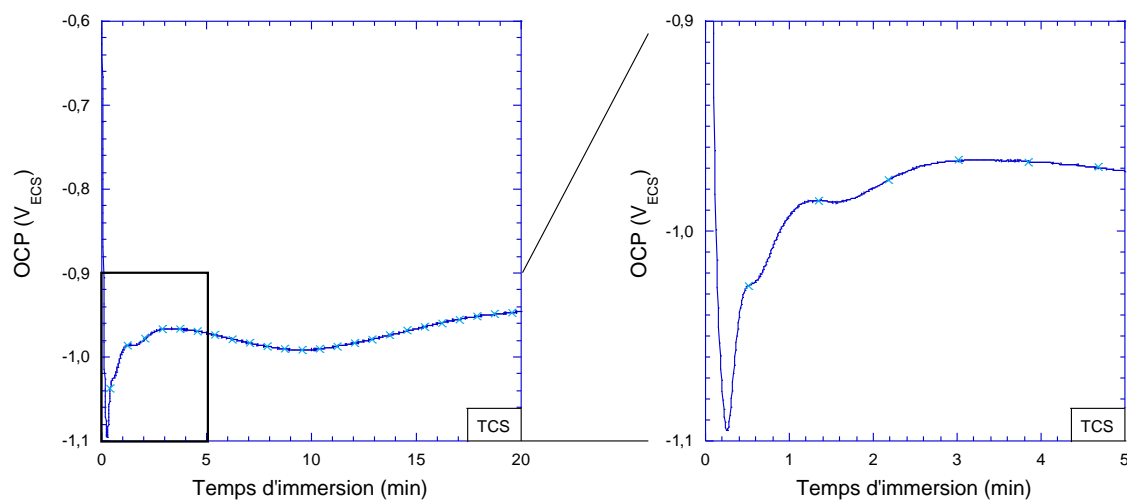


Figure 3-29 : Mesure du potentiel libre (OCP) de l'échantillon Référence dans le bain de conversion TCS.

L'étude de la morphologie de la couche de conversion, réalisée par Li grâce à une analyse AFM, révèle que cette dernière se présente sous forme de nodules [216]. Ces nodules sont visibles lors de l'observation de la couche de conversion formée après 1 et 3 secondes d'immersion dans le bain de TCS comme le montrent les Figure 3-30b et Figure 3-30c. Ainsi la formation de la couche de conversion semble débuter avant que le potentiel n'atteigne sa valeur minimale. Il est aussi important de noter que cette précipitation a préférentiellement lieu au niveau des contours des « scallops » (Figure 3-30a, Figure 3-30b et Figure 3-30c). Comme présenté précédemment, cette morphologie de surface serait due à des différences de composition permettant l'attaque des zones les plus réactives, et donc les plus anodiques, lors des étapes de pré-traitement. Ainsi, les zones définissant le contour de ces « coquilles » représentent les zones les moins réactives correspondant aux zones les plus cathodiques. La réduction des protons se fera donc préférentiellement sur ces sites, menant à une plus forte élévation du pH et permettant ainsi la formation des premiers nodules de la couche de conversion au niveau de ces contours.



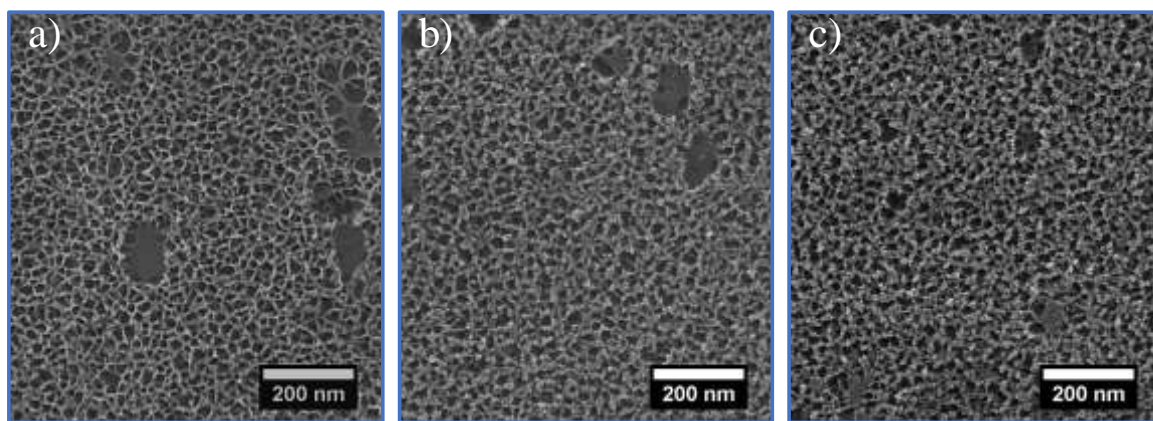


Figure 3-30 : Micrographie de l'échantillon Référence a) après les pré-traitements, b) après 1 s dans le bain de TCS et c) après 3 s dans le bain de TCS.

La diminution du potentiel libre pourrait donc plutôt être attribuée à la dissolution de la couche d'oxyde par les ions fluorures mais aussi à la formation de la couche de conversion en « cellules ». L'augmentation qui suit pourrait alors correspondre à la formation des nodules à l'intérieur des « scallops » afin d'obtenir une surface totalement recouverte au début du plateau de potentiel libre.

#### 1.1.2. STRUCTURE ET COMPOSITION DE LA COUCHE

La structure de la couche de conversion a été caractérisée par analyses ToF-SIMS. Tout d'abord, et comme pour l'étude de l'épaisseur de la couche d'oxyde présentée dans la partie précédente, l'évolution du signal de  $Al_2^+$  permet de repérer la surface métallique et ainsi de déduire l'épaisseur totale de la couche de conversion (Figure 3-31a).

L'intérêt s'est ensuite porté sur l'évolution du signal de  $CrO_2^+$  et de  $ZrO_2^+$ , les ions caractéristiques de la couche de conversion. Les profils, présentés en Figure 3-31b, mettent en évidence l'enrichissement en oxyde de chrome et en oxyde de zirconium de la partie externe de la couche de conversion [209, 211].

La partie interne de la couche de conversion est quant à elle riche en oxyde d'aluminium et en oxy-fluorure d'aluminium comme le montre la Figure 3-31c. La composition de la couche interne est liée à la présence du film passif résiduel et à l'attaque de l'aluminium métallique par les ions fluorures.

Finalement, l'enrichissement en cuivre à la surface des échantillons à la suite des étapes de pré-traitement est de nouveau observé ici, les résultats étant présentés en Figure 3-31d. Cet

enrichissement est présent dans la partie interne de la couche, plus particulièrement à l'interface métal / couche de conversion.

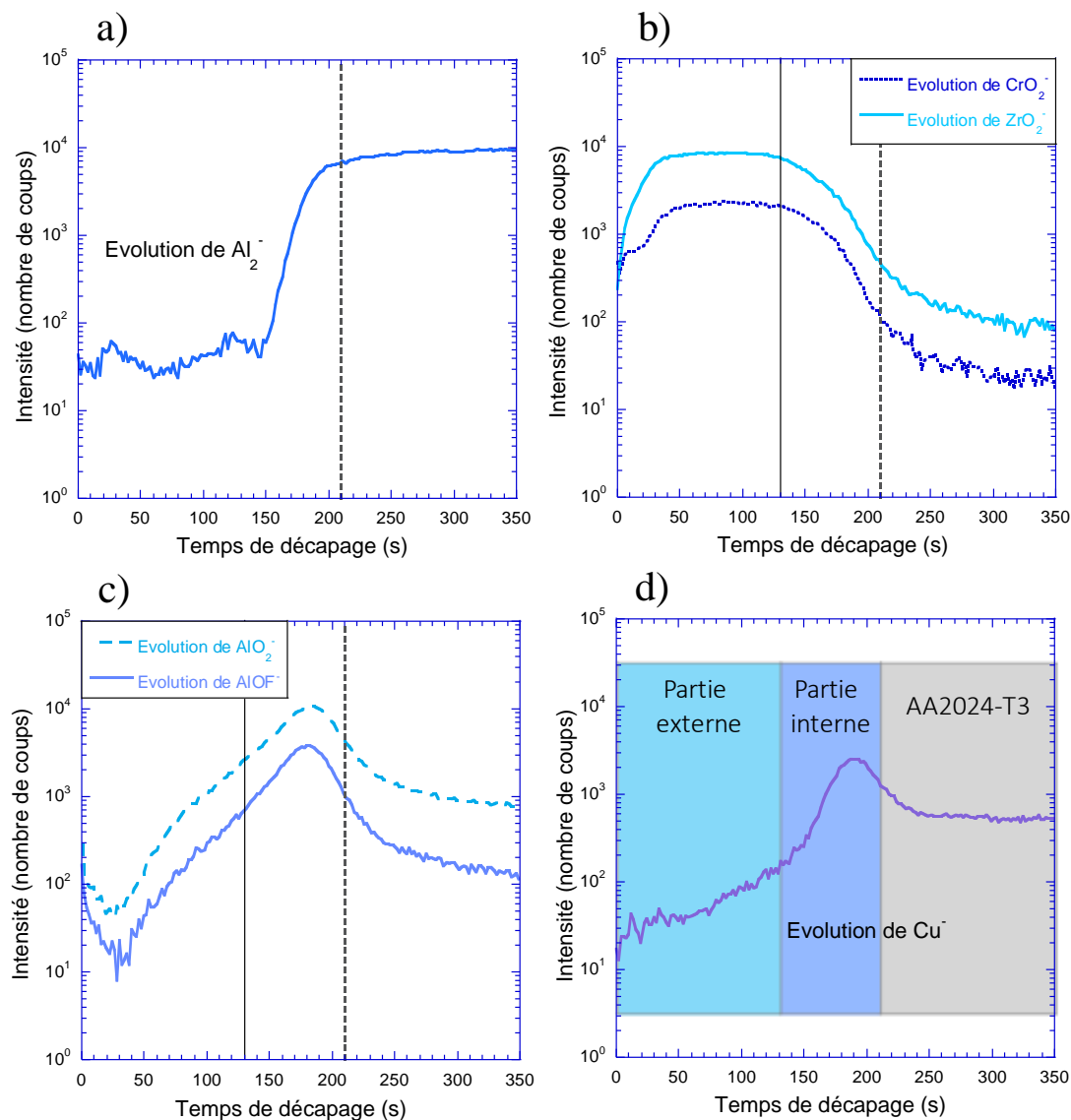


Figure 3-31 : Profils ToF-SIMS de l'échantillon Référence revêtu : a)  $Al_2^+$ , b)  $CrO_2^+$  et  $ZrO_2^+$ , c)  $AlO_2^+$  et  $AlOF^+$  ainsi que d)  $Cu^+$ .

Les analyses ToF-SIMS permettent de tracer des profils en profondeur mais aussi des cartographies chimiques des surfaces afin de reconstruire des images chimiques 3D des échantillons analysés. Ainsi les images ToF-SIMS de  $CrO_2^+$  et de  $ZrO_2^+$  sont respectivement représentées en Figure 3-32a et Figure 3-32b. Ces images sont la somme de toutes les images réalisées lors de l'analyse en profondeur de la couche de conversion. Comme pour les profils ToF-SIMS, l'intensité de  $ZrO_2^+$  est plus importante que celle de  $CrO_2^+$ . Enfin, on remarque que la couche de conversion est uniforme sur toute la surface analysée.

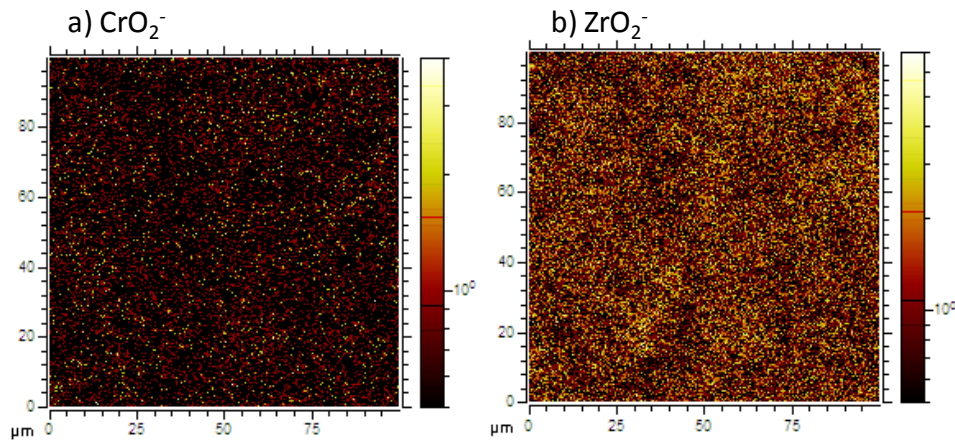


Figure 3-32 : Images ToF-SIMS représentant la répartition du a)  $\text{CrO}_2^-$  et du b)  $\text{ZrO}_2^-$  à la surface de l'échantillon Référence.

## 1.2. COMPORTEMENT EN CORROSION DU MATÉRIAU REVÊTU

L'apport de la couche de conversion sur le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3 est mis en évidence par le tracé de courbes de polarisation, présentées en *Figure 3-33*. Les courants mesurés pour l'échantillon revêtu sont plus faibles que ceux mesurés pour l'échantillon nu, ce qui atteste de la protection apportée par la conversion chimique. En effet, le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  est diminué de 3 ordres de grandeurs pour l'échantillon revêtu. Le potentiel de corrosion est aussi modifié, avec un potentiel plus négatif à la suite de la conversion. Cette diminution s'explique par la diminution des densités de courant cathodique et peut aussi être reliée à la présence d'un domaine de passivité ; l'échantillon revêtu est toujours sensible à la corrosion par piqûres, et ce pour un même potentiel d'environ  $-0,6 V_{\text{ECS}}$ , mais il ne l'est plus à son potentiel de corrosion ( $-0,74 V_{\text{ECS}}$ ). Finalement, la diminution des courants anodiques et cathodiques est associée à une diminution de la vitesse de corrosion des échantillons revêtus. Il faut cependant noter que cette diminution est plus marquée pour les courants cathodiques ce qui montre que le traitement de conversion à base de chrome trivalent apporte plus particulièrement une inhibition cathodique en lien avec la difficulté pour l'oxygène de diffuser à travers la couche de conversion et donc de se réduire à la surface des échantillons.

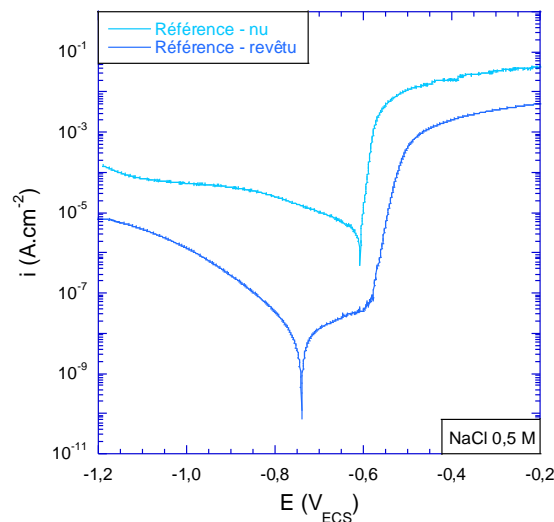


Figure 3-33 : Courbes intensité-potential montrant l'effet de la conversion chimique sur le comportement en corrosion de l'échantillon Référence.

La Figure 3-34a montre le spectre d'impédance de l'échantillon Référence après 1 heure d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M, en représentation de Bode. Cette représentation permet de séparer les différents phénomènes électrochimiques en fonction des cinétiques de réaction et donc de la fréquence de perturbation. Deux constantes de temps sont observées ; une première constante de temps, dans le domaine de fréquence  $[10^2 - 10^3]$  Hz, est reliée aux propriétés anti-corrosion de la couche de conversion alors que la seconde constante de temps, dans le domaine de fréquence  $[10^{-1} - 10^0]$  Hz, est associée aux processus électrochimiques qui se produisent à l'interface métal / couche de conversion [143, 220, 246].

À très basse fréquence, c'est-à-dire à  $10^{-2}$  Hz, le système est déstabilisé très lentement et toutes les réactions d'oxydo-réduction ont le temps de se produire. La valeur du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz,  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ , représente donc une résistance globale du système. Dans une première approche, le comportement en corrosion des échantillons a été caractérisé en considérant cette résistance globale. L'évolution de cette dernière est mesurée au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M (Figure 3-34b). Le module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz de l'échantillon Référence augmente significativement dans les premiers temps d'immersion pour atteindre une valeur maximale après 7 jours d'immersion. On notera ici que la couche de conversion est séchée à l'étuve et stockée à l'air, ce qui peut entraîner une déshydratation de cette dernière et mener à la formation de défauts. Lors de l'immersion dans une solution aqueuse, la couche se réhydrate ce qui permet de refermer les défauts créés par l'étape de séchage et donc d'améliorer ses propriétés anti-corrosion ce qui se traduit par l'augmentation de  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ . Cette évolution de  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$  peut aussi s'expliquer par des effets d'autocicatrisation, soit par le lanthane

libéré en solution conduisant à la formation d'un film d'hydroxyde dense à la surface des précipités intermétalliques grossiers [138, 228, 229], soit par la réduction de la faible quantité de chrome hexavalent, formé à la suite du post-traitement, en oxyde de chrome trivalent insoluble aux niveaux des défauts de la couche de conversion [227].

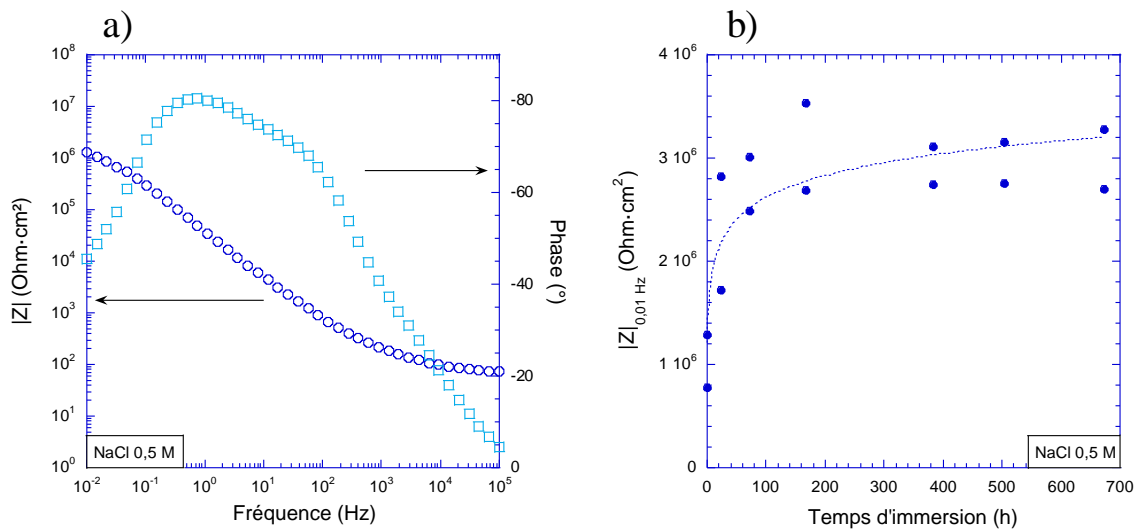


Figure 3-34 : a) Diagramme de bode de l'échantillon Référence après 1 h d'OCP et b) évolution du module de l'impédance à basse fréquence (10<sup>-2</sup> Hz) lors de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Afin de renforcer l'analyse des spectres d'impédance, la résistance de la couche de conversion a été évaluée en modélisant le circuit équivalent associé au système. Le circuit équivalent, proposé par Qi *et al.* et schématisé en Figure 3-35a, inclut la résistance de l'électrolyte  $R_e$  et est basé sur l'identification de deux constantes de temps [190]. La constante de temps qui correspond aux processus électrochimiques à l'interface métal / couche de conversion, est représentée par une combinaison en parallèle de la résistance au transfert de charge  $R_{ct}$  et d'un élément à phase constante CPE (Constant Phase Element) dénommé  $Q_{dl}$ . La seconde constante de temps, qui est quant à elle liée à la couche de conversion, est représentée par la résistance de la couche  $R_{coat}$ , associée elle aussi à un élément à phase constante  $Q_{coat}$ . La Figure 3-35a et la Figure 3-35b montrent respectivement les valeurs moyennes des résistances  $R_{coat}$  et  $R_{ct}$  extraites des spectres d'impédance en utilisant le circuit présenté précédemment en fonction de la durée d'immersion. Notons tout d'abord que les valeurs de la résistance de la couche de conversion  $R_{coat}$  sont significativement plus faibles que celles de  $R_{ct}$ . Ceci suggère que la partie interne contribue pour la majeure partie aux propriétés anti-corrosion des couches de conversion [167, 190].

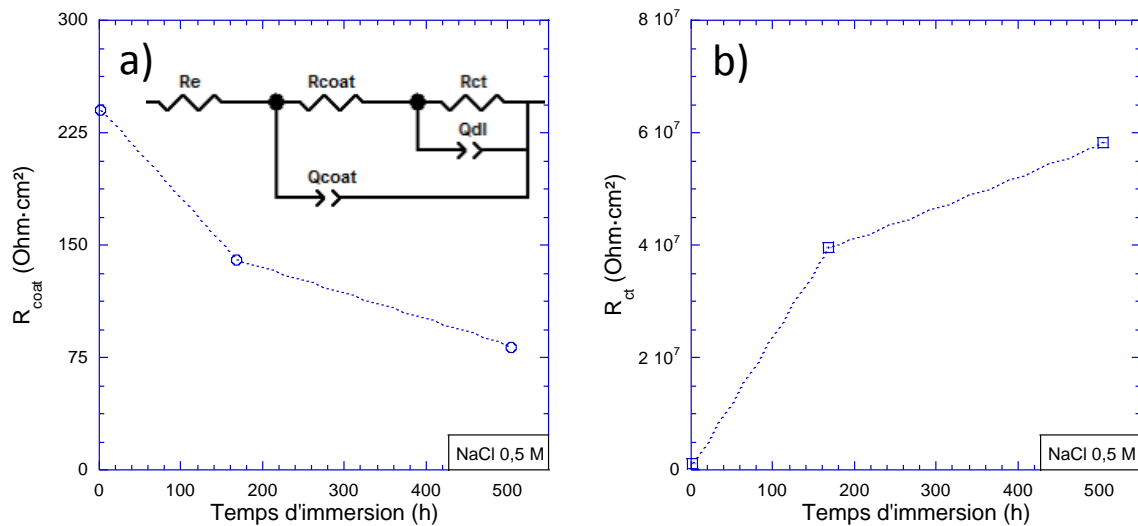


Figure 3-35 : a) Circuit équivalent et évolution de la résistance de la couche de conversion et b) évolution de la résistance de la couche barrière au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Dong *et al.* détaillent dans leurs travaux la structure de la couche ainsi que la plus grande protection apportée par la couche interne. En effet, les auteurs indiquent que la couche se forme dans un premier temps sur toute la surface de l'alliage lors de l'élévation locale du pH conduisant à la précipitation d'une couche dense et protectrice. La formation de cette dernière conduit au ralentissement de la croissance de la couche de conversion, comme l'indiquait la stabilisation de la valeur du potentiel libre (cf. Figure 3-29). Les zones cathodiques se forment par la suite de façon aléatoire, comme pour le cas de la corrosion généralisée, ce qui conduit à la formation très localisée de la couche de conversion et donc à l'apparition de défauts dans la partie externe de la couche. On pourrait donc supposer que la couche contient des pores et des fissures permettant l'accès de l'électrolyte à la surface métallique, et conduisant ainsi à l'apparition de phénomènes de corrosion [209, 247].

## II. INFLUENCE DU TRAITEMENT DE REMISE EN SOLUTION

Pour rappel, le traitement de remise en solution avait été effectué dans le but de faire croître une couche d'oxyde riche en magnésium et donc d'appauvrir l'extrême surface des matériaux en cet élément d'alliage. Cependant, comme cela a été décrit dans la partie précédente, les étapes de pré-traitement induisent un appauvrissement en magnésium de la surface, que le traitement de remise en solution ait été réalisé ou non. Ainsi, les échantillons Référence et Remis en solution possèdent, avant l'étape de conversion, une microstructure similaire dans le volume ainsi qu'une chimie de surface, c'est-à-dire une composition en magnésium et en cuivre, identique. Il est donc attendu que les couches de conversion qui se développent sur ces deux surfaces possèdent une

structure et des propriétés anti-corrosion similaires. Il paraît tout de même important de vérifier que le traitement de remise en solution n'ait pas modifié d'autres paramètres microstructuraux amenant à la croissance de couches de conversion légèrement différentes.

## II.1. STRUCTURE DE LA COUCHE DE CONVERSION

### II.1.1. COULEUR DE LA COUCHE

Les échantillons Référence et Remis en solution revêtus possèdent une même couleur avec des reflets bleutés, comme le montrent respectivement la *Figure 3-36a* et la *Figure 3-36b*. Les couleurs ont été mesurées par spectrophotométrie puis modélisées dans le repère de couleur CIE  $L^*a^*b^*$  ; la modélisation est présentée en *Figure 3-36c* pour l'échantillon Référence et en *Figure 3-36d* pour l'échantillon Remis en solution.

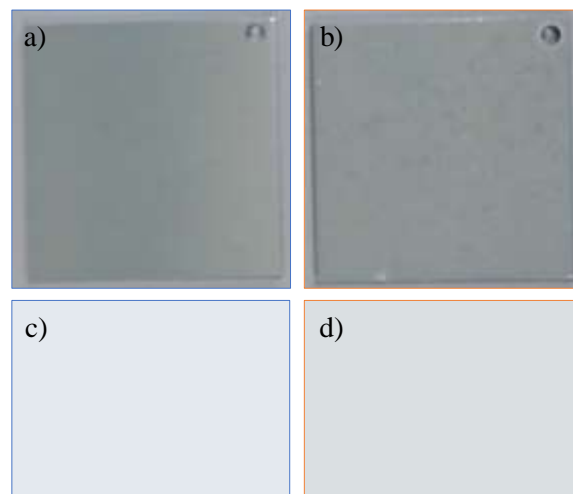


Figure 3-36 : Couleur des couches de conversion sur a) l'échantillon Référence et b) l'échantillon Remis en solution ; c) et d) les couleurs respectives modélisées dans le repère CIE  $L^*a^*b^*$ .

Les deux échantillons présentent donc des couleurs de couches de conversion très proches comme le montrent les valeurs des couleurs, reportées dans le *Tableau 3-1*. Les couleurs des couches sont ici principalement des couleurs « physiques », donc directement reliées à l'épaisseur de la couche. On comprend donc que les couches de conversion développées sur les échantillons Référence et Remis en solution possèdent une épaisseur similaire.

Tableau 3-1 : Valeurs mesurées par spectrophotométrie pour les échantillons Référence et Remis en solution dans le repère CIE  $L^*a^*b^*$ .

Échantillon	$L^*$ (blanc – noir)	$a^*$ (vert – rouge)	$b^*$ (bleu – jaune)
Référence	$92,46 \pm 0,31$	$-2,06 \pm 0,05$	$-3,11 \pm 0,42$
Remis en solution	$88,80 \pm 0,43$	$-2,10 \pm 0,10$	$-1,94 \pm 0,59$

### II.1.2. STRUCTURE ET COMPOSITION DE LA COUCHE

Dans le but de vérifier cette dernière information, l'évolution du signal de l'ion caractéristique de l'aluminium métallique, c'est-à-dire  $\text{Al}_2^+$ , a été étudiée par analyse ToF-SIMS (*Figure 3-37a*). Le plateau d'intensité est atteint après un temps de décapage identique pour les deux échantillons, preuve d'une épaisseur identique des couches de conversion.

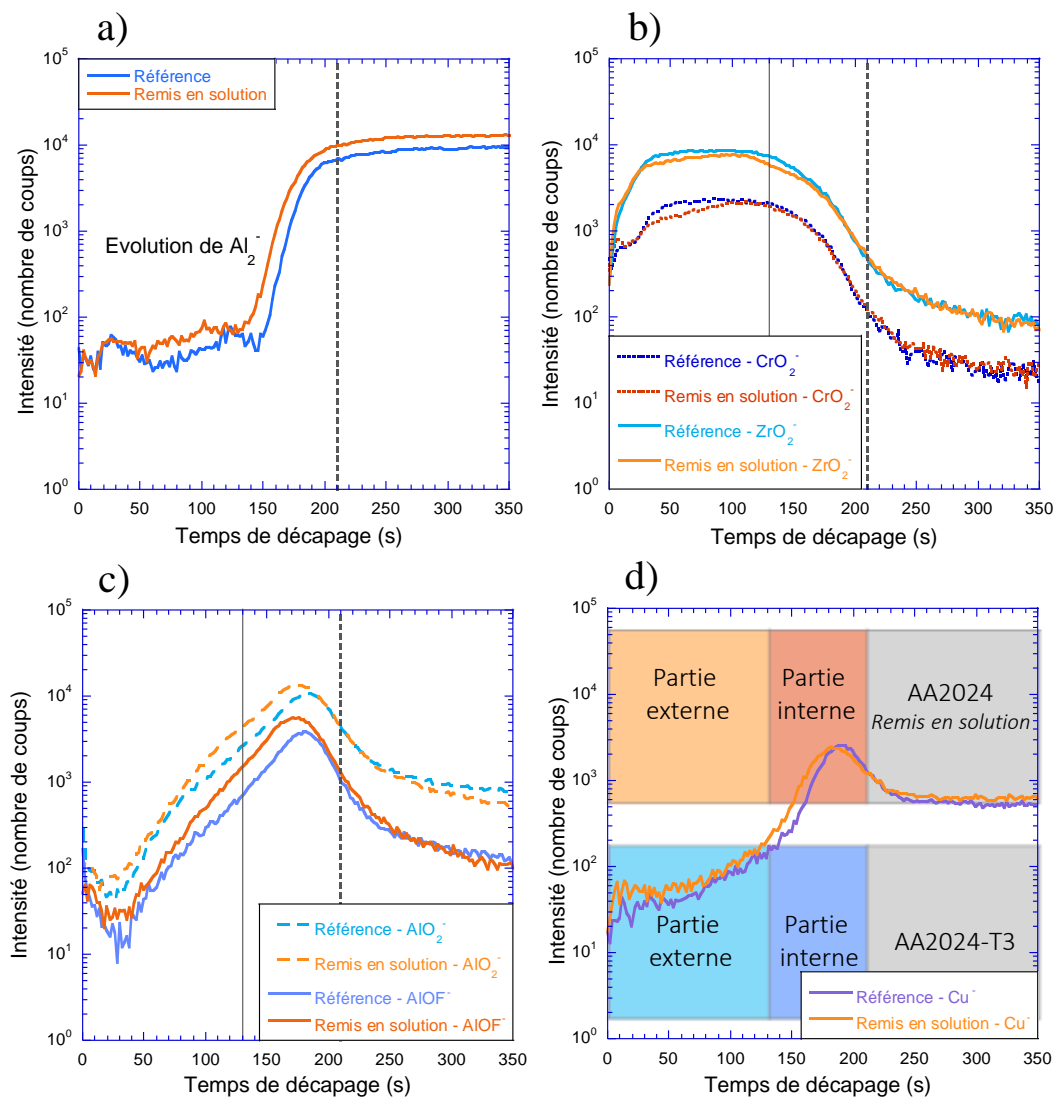


Figure 3-37 : Comparaison des profils ToF-SIMS des échantillons Référence et Remis en solution : a)  $\text{Al}_2^+$ , b)  $\text{CrO}_2^-$  et  $\text{ZrO}_2^-$ , c)  $\text{AlO}_2^-$  et  $\text{AlOF}^-$  ainsi que d) Cu.

La structure et la composition de ces couches de conversion ont aussi été caractérisées par analyses ToF-SIMS. La couche qui se développe sur l'échantillon Remis en solution possède elle aussi une double structure. Une partie externe enrichie en oxyde de chrome et en oxyde de zirconium est observée ; la concentration en chrome et zirconium ainsi que l'épaisseur de cette couche sont identiques à celles de l'échantillon Référence (*Figure 3-37b*). Une partie interne riche



en oxyde d'aluminium et en oxy-fluorure d'aluminium est aussi identifiée, l'épaisseur de cette couche et l'intensité des éléments étant également identiques à l'échantillon Référence (*Figure 3-37c*). Finalement l'enrichissement en cuivre à l'interface métal / couche de conversion est là encore identique pour les échantillons Référence et Remis en solution (*Figure 3-37d*), en lien avec le taux de cuivre électro-actif similaire à la suite des pré-traitements pour les deux échantillons.

Les couches de conversion formées sur les échantillons Référence et Remis en solution sont donc similaires en termes d'épaisseur, de structure et de composition. Cependant, ces analyses ne permettent pas d'accéder à l'homogénéité des couches et donc aux possibles défauts présents dans ces dernières. La quantité ou la taille des défauts jouant un rôle sur les propriétés anti-corrosion des couches de conversion, le comportement en corrosion des échantillons revêtus a donc été étudié.

## II.2. COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS

La *Figure 3-38a* présente les courbes de polarisation des échantillons Référence et Remis en solution revêtus dans une solution de NaCl 0,5 M. Les potentiels de corrosion des deux échantillons sont proches,  $-0,74 \text{ V}_{\text{ECS}}$  pour l'échantillon Référence et  $-0,80 \text{ V}_{\text{ECS}}$  pour l'échantillon Remis en solution, et les courants de corrosion sont similaires ( $\approx 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). De plus, les deux échantillons possèdent un domaine de passivité et un potentiel de rupture, correspondant au début de la corrosion par piqûres, semblables. Finalement, les courants anodiques et cathodiques sont proches, démontrant une même réactivité des deux échantillons revêtus.

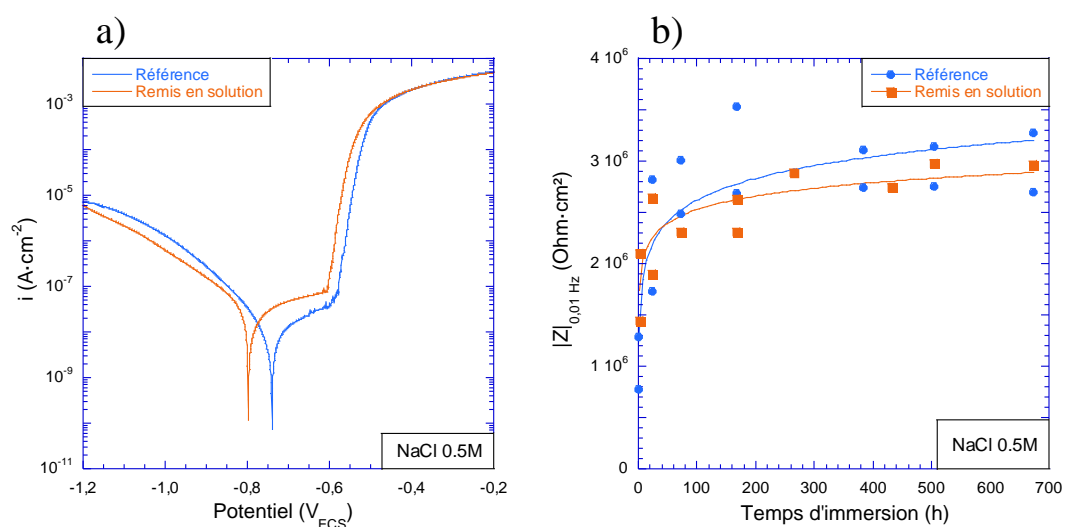


Figure 3-38 : Comparaison du comportement en corrosion des échantillons Référence et Remis en solution : a) courbes de polarisation et b) évolution du module de l'impédance à  $10^{-2} \text{ Hz}$  au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

L'évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz,  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ , assimilé à une résistance globale du système, en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M est présentée en *Figure 3-38b*. Les résistances mesurées pour l'échantillon Remis en solution suivent la même tendance que celles de l'échantillon Référence, avec une augmentation du module dans les premiers temps d'immersion et une stabilisation dès 7 jours dans l'électrolyte. Ainsi les mécanismes d'hydratation et d'autocicatrisation de la couche de conversion, présentés précédemment pour l'échantillon Référence, peuvent aussi être proposés pour l'échantillon Remis en solution.

### III. INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE DE DURCISSEMENT STRUCTURAL

Le revenu, quant à lui, a été réalisé dans le but de modifier la répartition du cuivre dans les alliages d'aluminium à durcissement structural. Ce traitement thermique implique donc des changements microstructuraux dans le volume du matériau (cf. *Partie 1*) et impacte également la surface des matériaux, les rendant plus réactifs dans les bains de pré-traitement (cf. *Partie 2*). Cette augmentation de la réactivité conduit à la formation de surfaces plus rugueuses et enrichies en cuivre. Cette élévation du taux de cuivre électro-actif en surface est d'autant plus importante que la durée du traitement de revenu augmente. Il est donc essentiel de caractériser les couches formées sur ces substrats afin d'accéder à l'influence du cuivre, l'élément d'alliage majoritaire du AA2024, sur la formation des couches de conversion à base de chrome trivalent.

#### III.1. CARACTÉRISATION DES COUCHES DE CONVERSION

##### III.1.1. FORMATION DES COUCHES

Afin d'évaluer les changements en termes de mécanismes et cinétiques de formation des couches de conversion en fonction de la durée de revenu, des mesures d'OCP ont été réalisées directement dans le bain de conversion pour la Référence et trois conditions de vieillissement à 190°C : un sous-revenu (échantillon Revenu – 1h), un revenu au pic (échantillon Revenu – 12h), et un sur-revenu (échantillon Revenu - 72h). L'allure générale des courbes de suivi du potentiel libre en fonction du temps d'immersion dans le bain de conversion, exposées en *Figure 3-39a*, est similaire pour les quatre échantillons, à savoir une première forte diminution du potentiel, suivie d'une augmentation de ce dernier avant qu'il n'atteigne un plateau.

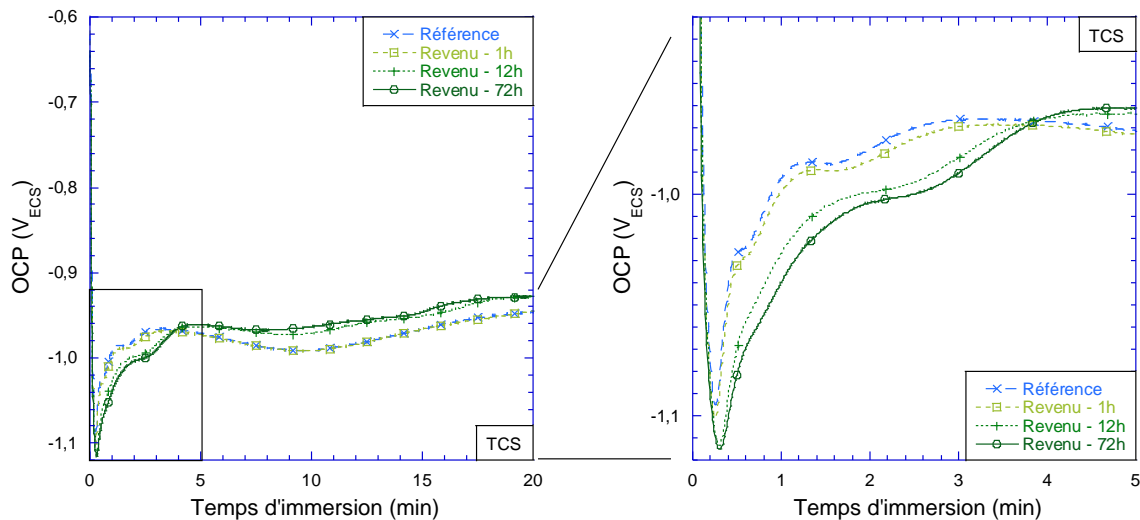


Figure 3-39 : OCP dans le bain de conversion en fonction de la durée de revenu.

Les mécanismes sont donc similaires à ceux présentés précédemment pour l'échantillon Référence, avec cependant de légères différences. En effet, la *Figure 3-39b* permet de distinguer clairement deux comportements. Les courbes d'OCP des échantillons Référence et Revenu - 1h peuvent être quasiment superposées et diffèrent des courbes obtenues pour les échantillons Revenu - 12h et Revenu - 72h, ces deux dernières étant elles aussi similaires. La valeur minimale du potentiel est moins négative et le potentiel devient stable plus rapidement pour les échantillons pas ou peu vieillis à 190 °C. L'augmentation plus rapide du potentiel pour l'échantillon Référence et l'échantillon Revenu - 1h rend compte d'une cinétique de formation de la couche plus rapide comme indiqué par Verdalet *et al.* [167]. Ceci peut être relié aux changements significatifs de la microstructure et à l'augmentation du taux de cuivre électro-actif en surface pour les plus longs vieillissements. En effet, les données de la littérature ont montré que les dépôts de cuivre constituent des sites cathodiques permettant des changements locaux du pH dus à la réduction des protons [213, 220]. Par conséquent, avant qu'elles ne soient couvertes par la couche, les zones enrichies en cuivre peuvent affecter significativement la croissance de la couche de conversion. La première étape de la croissance de la couche dépendrait donc du taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons. Ces modifications de l'évolution du potentiel libre peuvent aussi être attribuées à la croissance d'une couche plus épaisse et / ou contenant plus de défauts pour les échantillons les plus vieillis.

### III.1.2. COULEUR DES COUCHES

La couleur des couches de conversion a aussi été évaluée pour les échantillons revenus. La *Figure 3-40a* présente une photographie des échantillons revêtus. Un changement de couleur est

clairement visible lorsque la durée de revenu augmente. Ces couleurs ont été mesurées par spectrophotométrie et sont représentées dans le repère CIE  $L^*a^*b^*$  (Figure 3-40b). Les échantillons, initialement de teinte bleutée, lorsqu'ils sont non ou peu vieillis, prennent une teinte jaune pour les traitements de revenu intermédiaires et tendent vers le rouge pour les plus longues durées de traitement thermique.

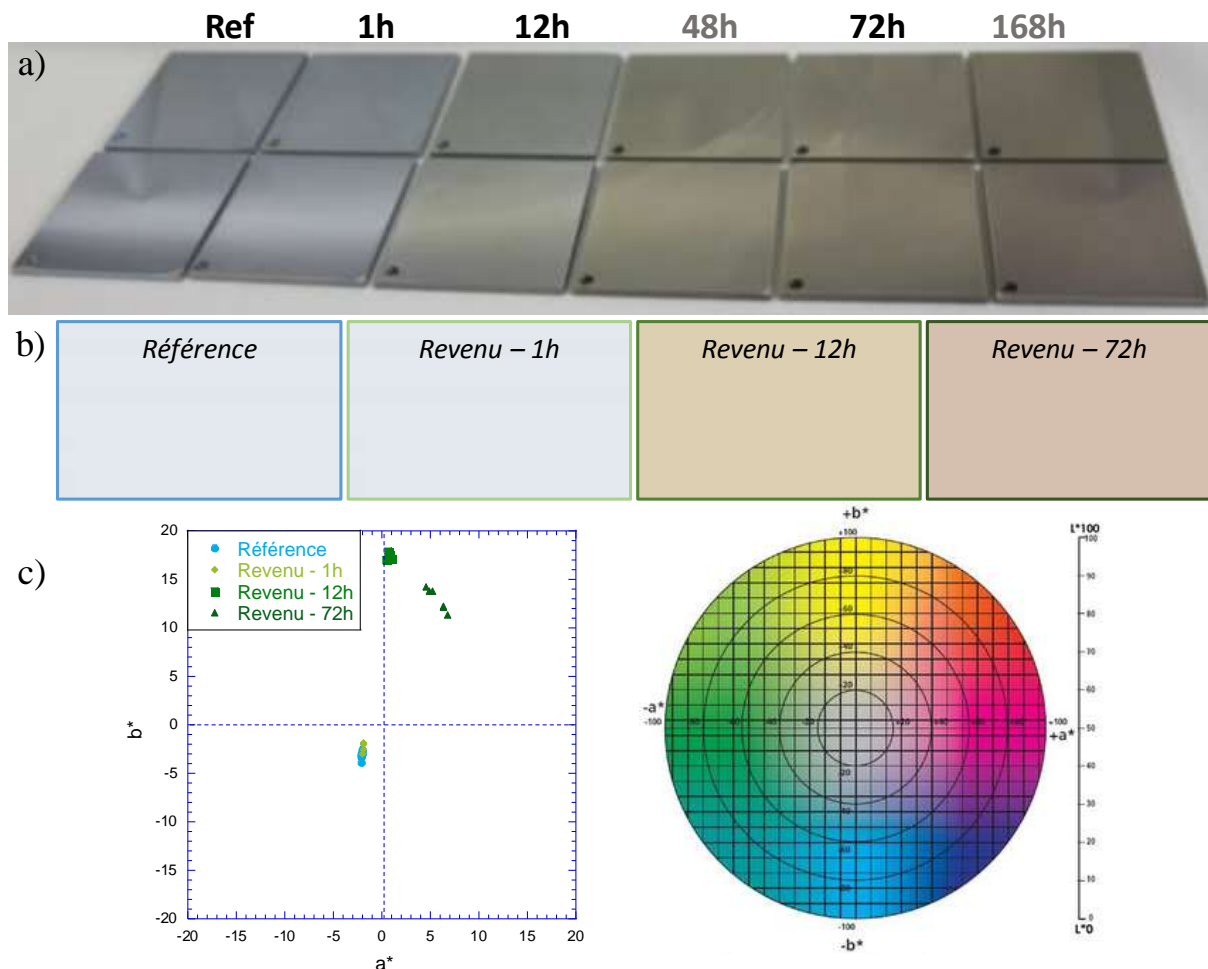
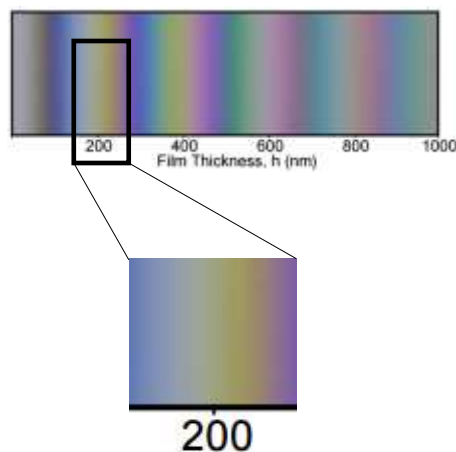


Figure 3-40 : a) Image de la couleur des couches de conversion en fonction de la durée de revenu avec b) la modélisation de la couleur dans le repère CIE  $L^*a^*b^*$ . c) Évolution des coordonnées des couleurs en fonction de la durée de revenu.

La Figure 3-40c représente l'ensemble des données de spectrophotométrie obtenues ; elles sont retracées dans le repère  $L^*a^*b^*$  (seuls les axes  $a^*$  et  $b^*$  sont représentés ici). Les échantillons Référence et Revenu - 1h ont des couleurs très similaires, en relation avec une cinétique de formation de la couche proche pour les deux échantillons. Les coordonnées de la couleur de l'échantillon Revenu - 12h restent proches de celles des deux précédents sur l'axe  $a^*$  mais sont déplacées vers les valeurs positives sur l'axe  $b^*$ , correspondant à la couleur jaune. Finalement, l'échantillon Revenu - 72h voit ses coordonnées se déplacer vers les valeurs positives de l'axe  $a^*$ , correspond à la couleur rouge. Il est tout de même important de noter une forte dispersion des

coordonnées des couleurs pour l'échantillon Revenu – 72h. Cette dispersion est liée à la formation d'une couche de conversion moins homogène sur les échantillons les plus vieillis et rend donc compte d'une hétérogénéité de l'épaisseur de la couche et d'une plus grande quantité de défauts.

Effectivement, les échantillons sont tous issus de la même tôle d'aluminium et la composition des bains de conversion étant identique, la couche de conversion n'est donc pas fondamentalement différente en termes de composition et de structure d'un échantillon à l'autre. Ainsi, les couleurs observées correspondent à des couleurs « physiques » et sont liées à l'épaisseur de la couche de conversion. D'autres études ont mis en évidence le lien entre épaisseur et couleur des couches. Ainsi, un schéma représentant la couleur d'une couche de silice déposée sur un substrat de silicium en fonction de son épaisseur est présenté en *Figure 3-41* [248]. Du fait de la composition différente entre la couche de conversion étudiée et la couche de silice, les couleurs des couches présentées jusqu'alors ne peuvent pas être directement reliées à l'épaisseur indiquée ici, cependant l'ordre des couleurs reste valable ; le même ordre des couleur est retrouvé pour une couche d'oxyde d'aluminium déposée sur du silicium [249]. Les couches bleutées sont donc les plus fines, suivies par les couches jaunes et enfin, les couches les plus épaisses tendent vers le rouge. On peut donc conclure que les couches de conversion deviennent de plus en plus épaisses lorsque la durée de traitement de revenu augmente, et donc lorsque le taux de cuivre électro-actif en surface augmente.



*Figure 3-41 : Couleur d'une couche de silice sur du silicium en fonction de l'épaisseur [248].*

### III.1.3. STRUCTURE ET COMPOSITION DES COUCHES

L'évolution de l'épaisseur de la couche de conversion qui se forme sur un échantillon d'alliage 2024 en fonction de la durée du revenu a aussi été analysée par ToF-SIMS pour confirmer l'analyse qualitative réalisée par spectrophotométrie. L'analyse du profil de l'espèce  $Al_2^+$ , caractéristique de

l'aluminium métallique, est présentée en *Figure 3-42a* pour l'échantillon Revenu - 12h ; la courbe relative à l'échantillon Référence est reportée pour comparaison. Le plateau indiquant que la surface métallique a été atteinte, arrive après un temps de décapage plus long pour l'échantillon Revenu - 12h que pour l'échantillon Référence, ce qui prouve que la couche de conversion développée sur l'échantillon vieilli est bien plus épaisse que celle qui se forme sur l'alliage à l'état métallurgique T3.

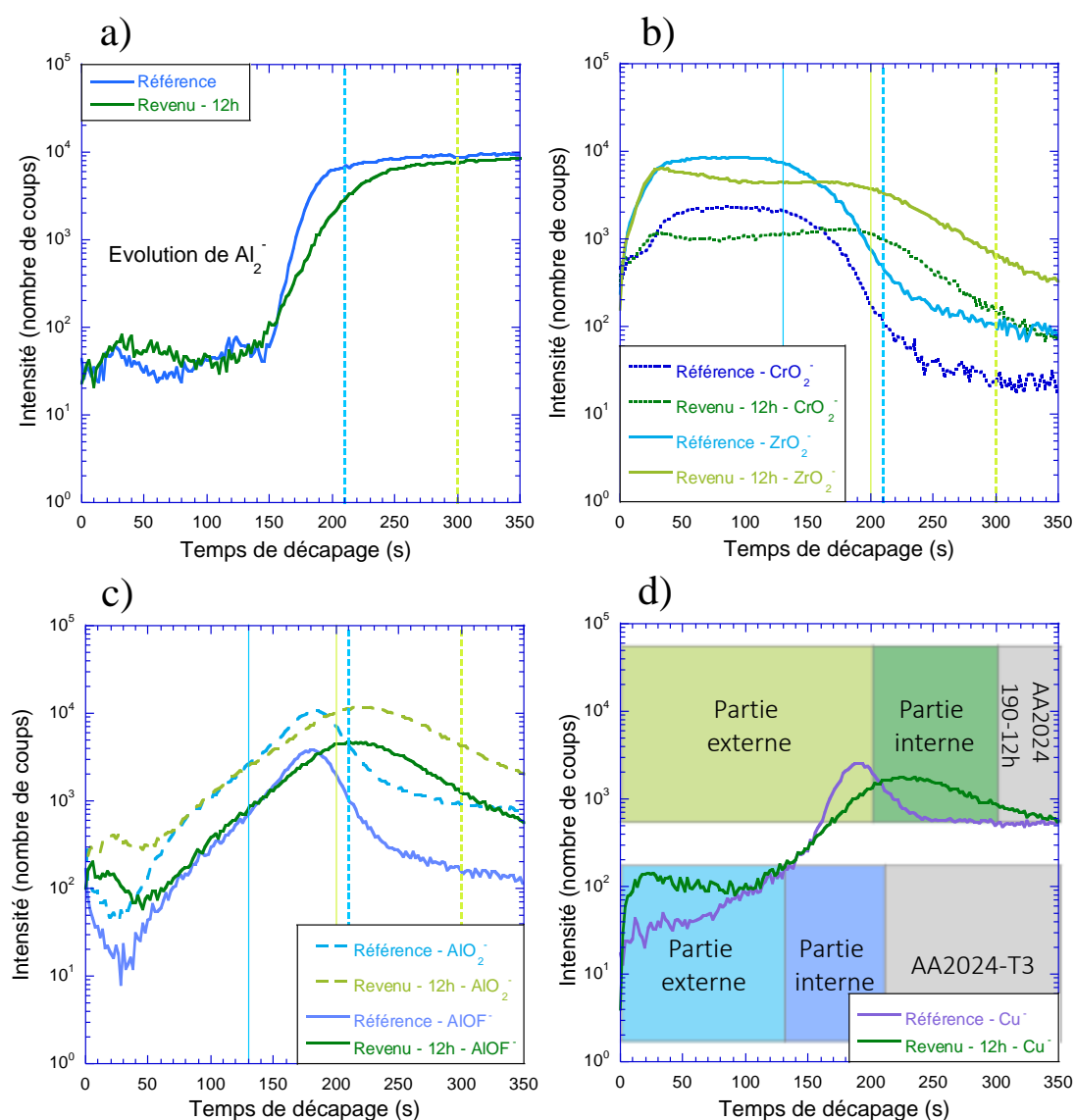


Figure 3-42 : Comparaison des profils ToF-SIMS des échantillons Référence et Revenu - 12h : a)  $Al_2^+$ , b)  $CrO_2^-$  et  $ZrO_2^-$  c)  $AlO_2^-$  et  $AlOF^+$  ainsi que d)  $Cu^+$ .

Les profils des ions caractéristiques de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de zirconium,  $CrO_2^-$  et  $ZrO_2^-$ , sont présentés en *Figure 3-42b*. Une structure de couche en deux parties est aussi observée pour l'échantillon Revenu - 12h car l'enrichissement en chrome et en zirconium n'est pas présent sur toute l'épaisseur de la couche de conversion. Comme pour l'échantillon Référence, le

signal du zirconium est plus important que celui du chrome. Il faut tout de même noter que cette partie externe de la couche est plus épaisse sur l'échantillon Revenu – 12h que sur l'échantillon Référence. De plus, le profil semble différent avec un léger enrichissement en chrome et en zirconium à l'interface couche externe / couche interne et en surface de la couche pour l'échantillon vieilli, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon Référence.

La partie interne de la couche est aussi impactée par le traitement de durcissement structural. En effet, et comme présenté sur la *Figure 3-42c*, cette couche, qui est aussi enrichie en oxyde d'aluminium et en oxy-fluorure d'aluminium, est plus épaisse. Ces augmentations d'épaisseur sont à mettre en relation avec l'augmentation de la réactivité des échantillons revenus dans les bains de pré-traitement, menant à l'augmentation du taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons. Cette augmentation du taux de cuivre est aussi mise en évidence par l'analyse de l'ion Cu<sup>+</sup> au ToF-SIMS, présentée en *Figure 3-42d*. Le signal du cuivre n'est pas plus intense pour l'échantillon Revenu – 12h que pour l'échantillon Référence mais demeure présent sur toute la partie interne de la couche de conversion qui est plus épaisse pour l'échantillon vieilli que pour l'échantillon mûré.

Les résultats obtenus ici confirment donc l'analyse par spectrophotométrie. On retiendra donc que les couches de conversion sont d'autant plus épaisses que le traitement de revenu est long.

#### III.1.4. RUGOSITÉ DES COUCHES

L'épaisseur et la structure des couches de conversion ne sont pas les seuls paramètres impactés par le traitement thermique de revenu. En effet, et comme cela a été présenté dans la partie précédente, la plus grande réactivité dans les bains de pré-traitement des échantillons vieillis conduit à une augmentation de la rugosité de surface. Des mesures de profilométrie interférentielle ont donc été réalisées afin d'accéder à la rugosité des échantillons à la suite du traitement complet de conversion ; les observations sont présentées en *Figure 3-43*.

Tout d'abord, les images optiques des surfaces des échantillons font ressortir l'augmentation de la réactivité des échantillons lorsque la durée du traitement de revenu augmente. En effet, dès 1 heure de traitement thermique, les joints de grains deviennent visibles. Cela est à relier à formation des précipités intergranulaires lors du traitement de revenu. Cette attaque intergranulaire est de plus en plus visible à mesure que la durée du revenu augmente car la précipitation aux niveaux des joints de grains devient de plus en plus importante et permet un

appauvrissement en éléments d'alliage dans la matrice avoisinante, augmentant ainsi la réactivité des interfaces.

De plus, l'observation de la reconstruction 3D de la surface des échantillons permet de remarquer une augmentation de la rugosité plus globale. Afin de confirmer cette observation qualitative, des mesures de la rugosité de surface ont été effectuées. La moyenne quadratique des écarts à la moyenne  $S_q$  (RMS) a été calculée pour chaque échantillon ; les résultats sont reportés sur la *Figure 3-43*. Les mesures ont été réalisées en prenant soin d'éviter les trous laissés par le déchaussement des particules intermétalliques grossières. L'augmentation de la rugosité lorsque la durée de maintien à 190 °C augmente montre que le traitement de conversion n'a pas nivelé la surface ; la rugosité issue des pré-traitements reste toujours visible à la fin du traitement de conversion. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature : une étude comparant les épaisseurs des couches de conversion en fonction de la rugosité de surface a également montré que la couche de conversion TCP formée sur une surface plus rugueuse était plus épaisse tout en étant beaucoup moins homogène [167].



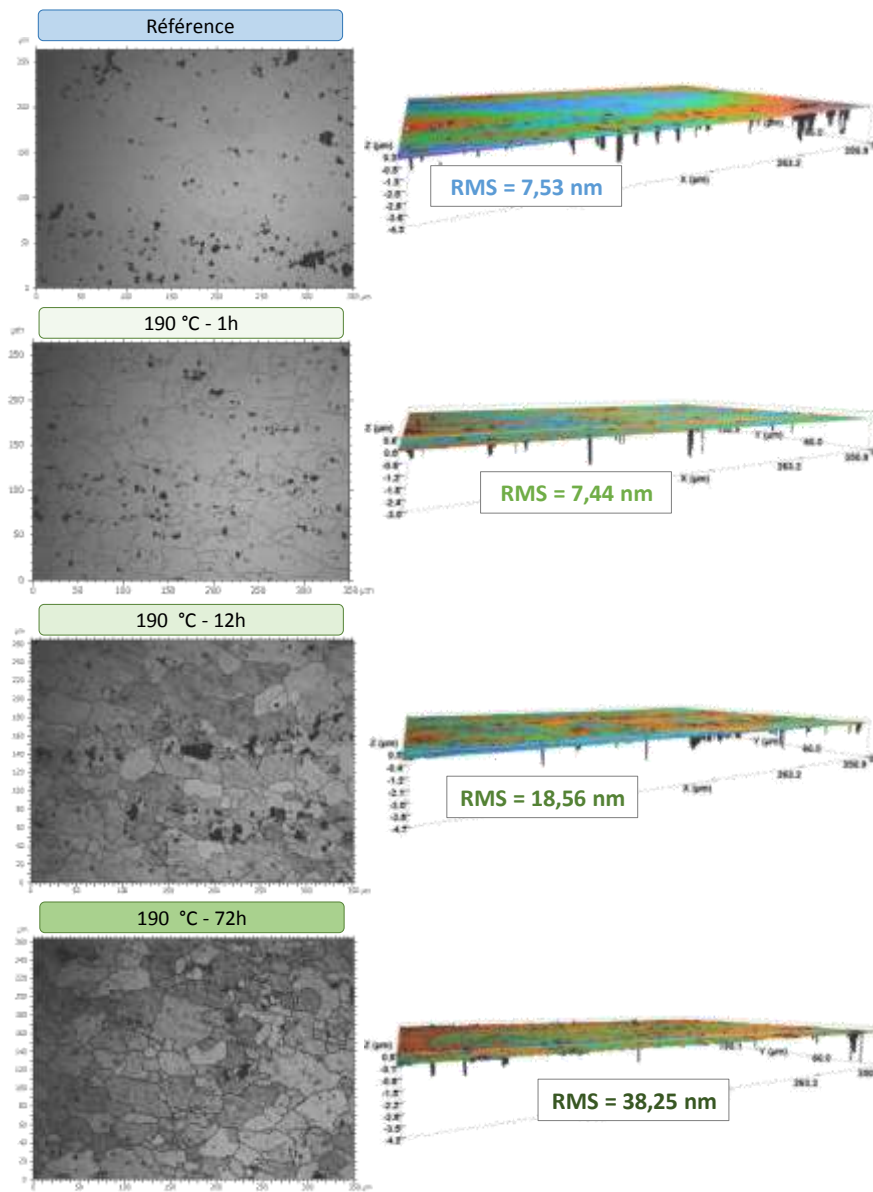


Figure 3-43 : Images 2D et reconstructions 3D de la surface des échantillons revêtus par interférométrie en fonction de la durée de revenu.

### III.1.5. ÉPAISSEUR DES COUCHES

L'épaisseur des couches de conversion, préalablement analysée sur la base de leur couleur, a aussi été évaluée par ellipsométrie spectroscopique. Cette méthode, largement utilisée pour calculer les épaisseurs de couches transparentes donc fines, repose sur la mesure de l'amplitude et du déphasage d'une onde incidente après réflexion sur la surface métallique [205, 210, 218, 239, 250, 251]. Les modifications de la polarisation de l'onde lumineuse sont dues au passage de l'onde au travers des différentes parties de la couche de conversion qui possèdent des indices de réfraction différents. En effet, la dépolarisation de l'onde ne dépend que de l'angle d'incidence (ici 70,07 ° pour tous les échantillons) et des indices des milieux traversés [238].

Comme cela a été dit, la mesure d'ellipsométrie permet d'accéder à l'amplitude et au déphasage de l'onde réfléchie. Il faut donc par la suite créer un modèle, intégrant les différentes parties présentes dans la couche de conversion, et comparer les données fournies par le modèle aux données expérimentales afin de remonter aux épaisseurs des différentes strates du système. Ainsi plusieurs hypothèses sont émises :

- Tout d'abord le substrat est représenté par un alliage binaire composé de 95 % d'aluminium et de 5 % de cuivre.
- Au vu des résultats de voltampérométrie cyclique et de l'analyse du profil du Cu<sup>+</sup> par ToF-SIMS, une couche de cuivre est ajoutée au modèle, à l'interface substrat / couche de conversion.
- Ensuite, la partie interne de la couche de conversion, riche en oxydes, est modélisée par un modèle de dispersion de Cauchy qui met en relation l'indice de réfraction du milieu et la longueur d'onde du faisceau incident. Ce modèle est utilisé pour les couches transparentes dans le domaine du visible et est utilisé pour l'étude des couches d'oxyde fines [252, 253].
- La partie externe de la couche de conversion, riche en chrome et en zirconium, est quant à elle représentée par un modèle de dispersion de Forouhi-Bloomer. Cette loi est basée sur le principe que, pour obtenir une transition optique, c'est-à-dire pour franchir le gap entre deux bandes d'énergie, les photons doivent posséder une énergie suffisante (modèle quantique) [254, 255]. Ce dernier peut être appliqué dans le cas d'une couche amorphe et possédant une apparence colorée, indiquant l'absorption de la couche dans le domaine visible [256]. Ainsi ce modèle est utilisé pour décrire les couches de conversion [256-258].
- Finalement, une rugosité de surface a été ajoutée en accord avec les résultats obtenus par interférométrie.

Les mesures d'ellipsométrie ainsi que l'ajustement des valeurs du modèle théorique ont été réalisés sur le domaine de longueur d'onde [200 – 1600] nm. La comparaison entre les données expérimentales et le modèle décrit ci-dessus est présentée, pour l'échantillon Référence, en *Figure 3-44*.

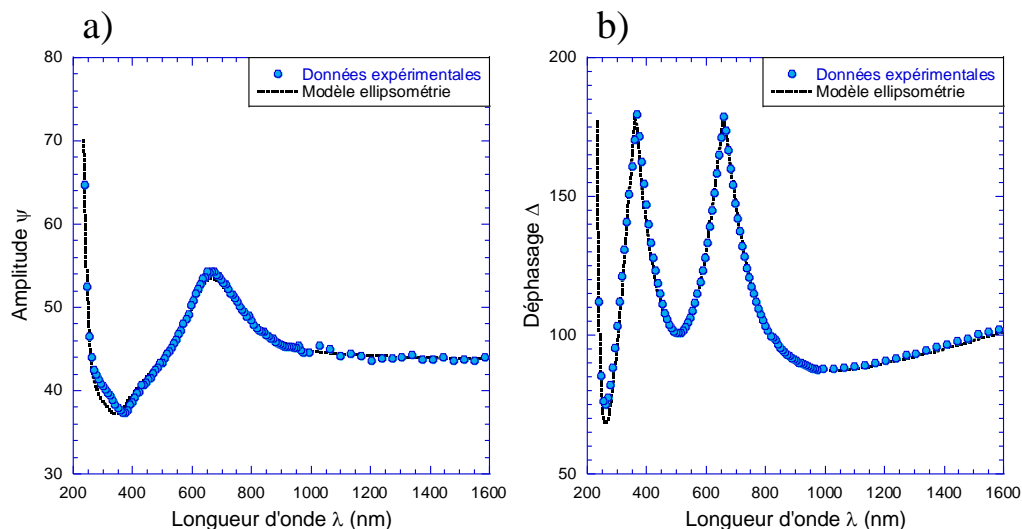


Figure 3-44 : Données expérimentales et modélisation de l'amplitude et du déphasage mesurés par ellipsométrie pour l'échantillon Référence.

Les couches de conversion de l'échantillon Référence et de trois échantillons vieillies (Revenu – 1h, Revenu – 12h et Revenu – 72h) ont ainsi été étudiées. Les résultats, présentés en *Figure 3-45*, donnent plusieurs informations. Tout d'abord, on relève que l'épaisseur totale de la couche de conversion est similaire pour l'échantillon Référence et l'échantillon Revenu – 1h, ces deux couches possédant des couleurs similaires, comme décrit précédemment. Ensuite, les couches de conversion des échantillons plus longuement vieillies deviennent de plus en plus épaisses. Ce résultat est en accord avec les analyses ToF-SIMS réalisées sur l'échantillon Référence et l'échantillon Revenu – 12h ainsi qu'avec les observations des couleurs des couches qui indiquait préalablement un épaissement des couches avec l'augmentation de la durée du traitement de revenu.

Ensuite, un autre paramètre étudié est l'enrichissement en cuivre en surface des échantillons. En lien avec l'augmentation de leur réactivité dans les bains de pré-traitement, les échantillons possèdent une couche enrichie en cuivre de plus en plus épaisse lorsque le vieillissement à 190 °C devient plus long ; cela avait déjà été discuté lors de l'analyse du taux de cuivre électro-actif en surface à la suite du traitement de décapage acide.

Finalement, et comme décrit lors de l'analyse des échantillons par interférométrie, une augmentation de la rugosité de surface des échantillons revêtus est mise en évidence lorsque le temps de traitement thermique augmente.

Il faut noter que pour chaque analyse les indices de réfraction  $n$  et  $k$  de la couche ont été mesurés. Les valeurs sont proches de 1,65 (indice de la couche d'alumine).

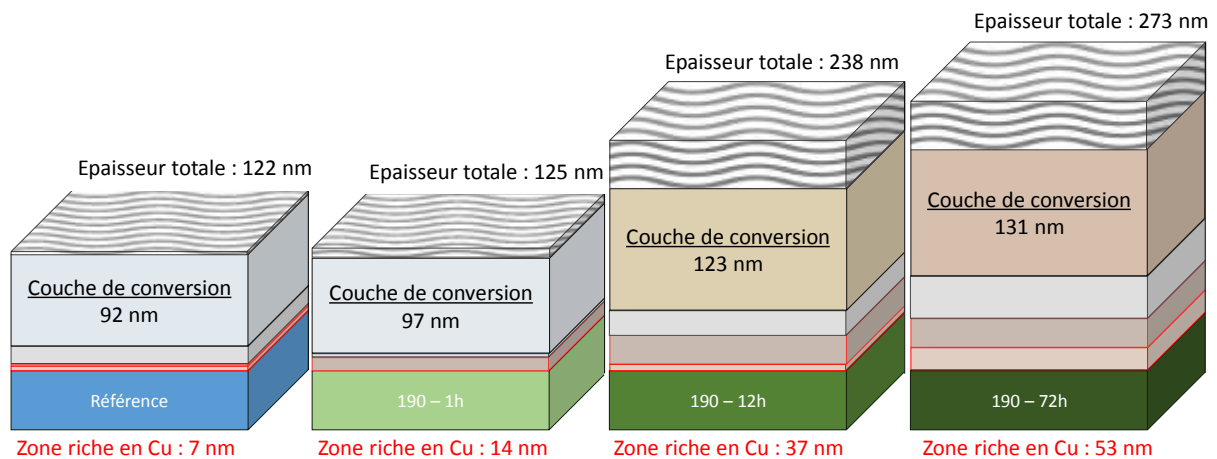


Figure 3-45 : Modélisation des épaisseurs des couches de conversion en fonction de la durée de revenu par ellipsométrie.

Les couches de conversion ainsi modélisées possèdent des épaisseurs variant de 122 nm, pour l'échantillon Référence, à 273 nm pour l'échantillon Revenu – 72h. Cependant les données de la littérature, sur l'étude des couches de conversion à base de chrome trivalent, indiquent que les épaisseurs des couches de conversion se situent plutôt entre 40 nm et 120 nm [184, 210, 211, 213, 225]. Étant donné la forte épaisseur mesurée pour les couches de conversion sur les échantillons les plus vieillis, il a été nécessaire de vérifier ces résultats. Pour cela, des observations au MEB en coupe d'échantillons revêtus ont été réalisées ; les micrographies sont présentées en *Figure 3-46*. Le dépôt d'or permet d'obtenir un bon contraste chimique et ainsi de mieux visualiser la couche de conversion. Les épaisseurs mesurées par analyse d'images sont similaires à celles déterminées par ellipsométrie. De plus, ces micrographies confirment l'augmentation de la rugosité de la surface métallique et de la couche de conversion lorsque la durée de revenu augmente. Enfin, le liseré plus clair en dessous de la couche de conversion, relié à l'enrichissement en cuivre, semble être de plus en plus intense à mesure que la durée du traitement thermique augmente en lien avec l'augmentation du taux de cuivre électro-actif.

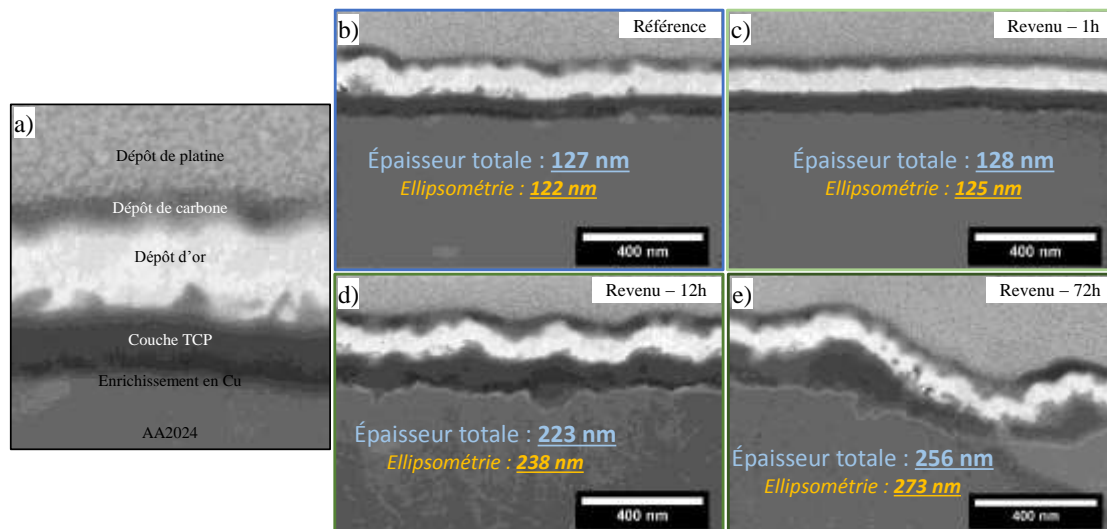


Figure 3-46 : Micrographies des cross-sections des échantillons revêtus, après découpe FIB, en fonction de la durée de revenu.

On retiendra ainsi que les couches de conversion formées sur les échantillons Revenus - 12h et Revenu - 72h sont plus hétérogènes en termes d'épaisseur et semblent posséder plus de défauts que les couches développées sur les échantillons pas ou peu vieillis. Li *et al.* montrent également que l'augmentation de la rugosité de la surface conduit à la formation de couches moins homogènes [143]. De plus, Brown *et al.* ont montré, sur un aluminium de haute pureté, que les ségrégations d'impuretés présentes au sein du matériau impactaient directement la couche de conversion avec l'apparition de défauts au niveau de ces zones particulières [222]. Ainsi, les modifications de la microstructure au cours des traitements de vieillissement pour un alliage plus complexe, comme l'aluminium 2024, pourrait expliquer la formation de défauts en plus grand nombre dans les couches de conversion. Toutes ces hétérogénéités peuvent ensuite fortement impacter les propriétés anti-corrosion des couches de conversion à base de chrome trivalent. C'est pourquoi le comportement en corrosion des matériaux revêtus est caractérisé dans la suite de l'étude.

### III.2. IMPACT DU REVENU SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS

La Figure 3-47 présente les mesures d'OCP en milieu NaCl 0,5 M en fonction de la durée de revenu des échantillons nus et revêtus. Pour les échantillons Référence et Revenu - 1h (Figure 3-47a et Figure 3-47b), les valeurs de potentiel plus négatives mesurées pour les échantillons revêtus par rapport aux échantillons nus pourraient s'expliquer par le blocage de la réaction de réduction de l'oxygène par la couche de conversion [211]. Au contraire, les résultats suggèrent qu'aucun

changement significatif dans la cinétique de réduction de l'oxygène n'est apporté par la couche de conversion développée sur les échantillons Revenu – 12h et Revenu – 72h (*Figure 3-47c* et *Figure 3-47d*), ce qui indique que la protection apportée par ces couches de conversion est réduite. Finalement, le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  des échantillons revêtus, après 1 heure d'immersion dans l'électrolyte, tend vers une même valeur d'environ  $-0,7 \text{ V}_{ECS}$ .

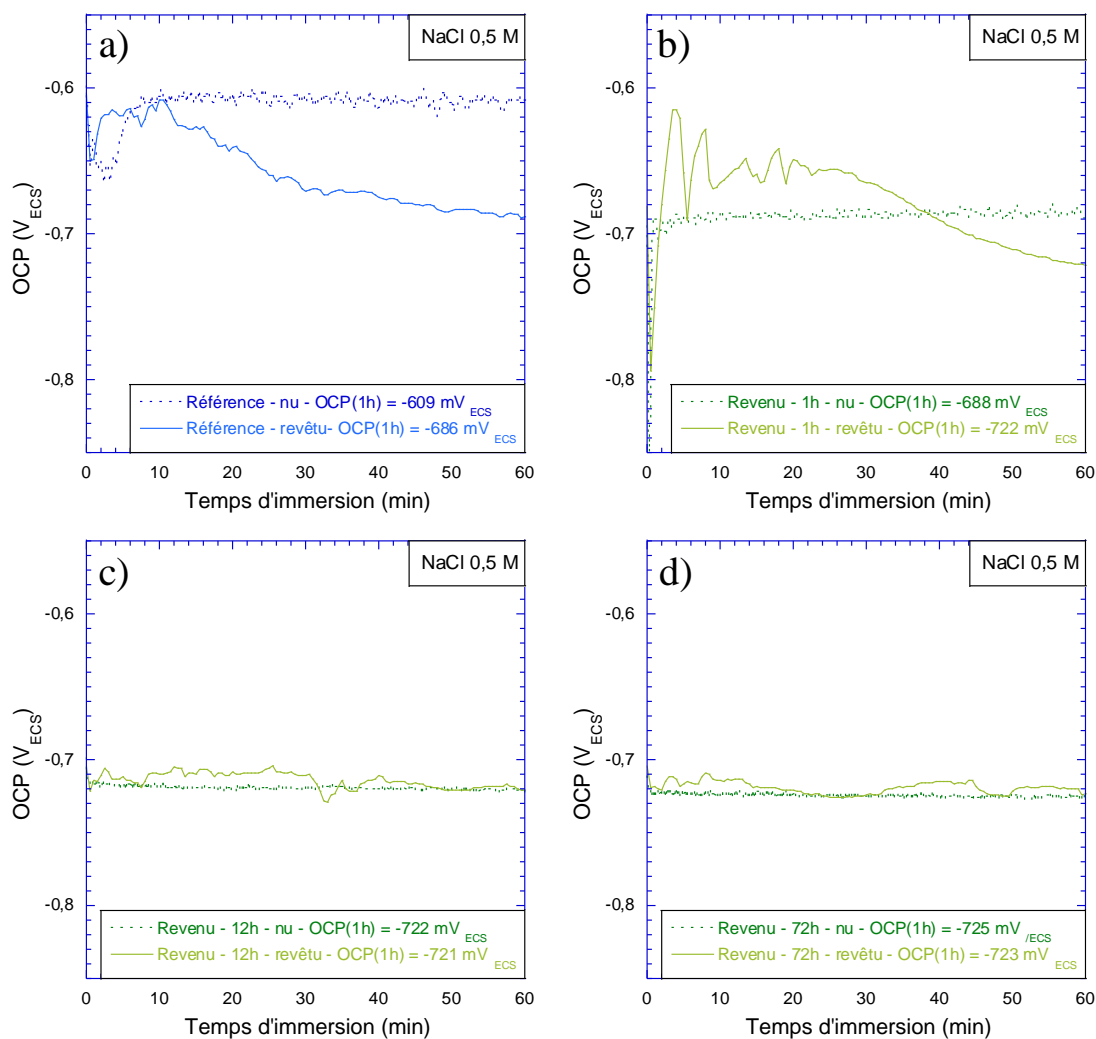


Figure 3-47 : Évolution du potentiel libre des échantillons nus et revêtus dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de la durée de revenu.

Les courbes de polarisation dans une solution de NaCl 0,5 M ont ensuite été tracées pour l'échantillon Référence et l'échantillon Revenu – 12h (*Figure 3-48a*) ; en accord avec les mesures de potentiel libre, le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  des échantillons Référence et Revenu – 12h sont similaires et proches de  $-0,7 \text{ V}_{ECS}$ . Le point important qui est à noter ici, est l'absence du palier de passivité pour l'échantillon Revenu – 12h. Ainsi, les échantillons vieillis puis revêtus sont plus réactifs, avec une sensibilité à la corrosion par piqûres à leur potentiel de corrosion  $E_{corr}$ .

La *Figure 3-48b* montre l'évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz au cours d'une immersion dans une solution de NaCl 0,5M pour les échantillons Référence et Revenu - 12h revêtus. Même si les valeurs de résistance globale sont similaires au tout début de l'immersion dans l'électrolyte pour les deux échantillons, ces dernières diffèrent lorsque le temps d'immersion augmente. En effet, les valeurs de résistance globale, qui augmentent puis se stabilisent dès 7 jours pour l'échantillon Référence, restent inchangées pour l'échantillon Revenu - 12h tout au long de l'immersion. On peut donc calculer un rapport entre les valeurs des résistances globales, à la fin de l'immersion, d'environ 3 entre les deux échantillons, les valeurs étant plus faibles pour l'échantillon vieilli à 190 °C, en relation avec l'augmentation de la sensibilité à la corrosion mise en évidence sur les courbes de polarisation. Ces différences d'évolution des valeurs de résistance globale au cours de l'immersion en milieu chlorure peuvent être reliées à la quantité et à la taille des défauts présents dans les couches de conversion. Comme présenté précédemment, l'hypothèse la plus probable pour expliquer l'augmentation de la résistance à la corrosion pour l'échantillon Référence au cours du temps d'immersion est l'hydratation de la couche de conversion, permettant la fermeture de certains défauts et conduisant ainsi à l'amélioration de la tenue en corrosion. S'ajoutent aussi les effets d'autocicatrisation permettant d'aider à la fermeture des défauts présents initialement dans la couche. L'absence d'évolution de la résistance à la corrosion de l'échantillon Revenu - 12h peut donc être attribuée à l'existence de défauts plus nombreux et / ou plus gros ; ces défauts ne pourraient alors pas être refermés par l'hydratation de la couche ainsi que par les effets d'autocicatrisation de cette dernière lors de l'immersion dans un milieu aqueux.

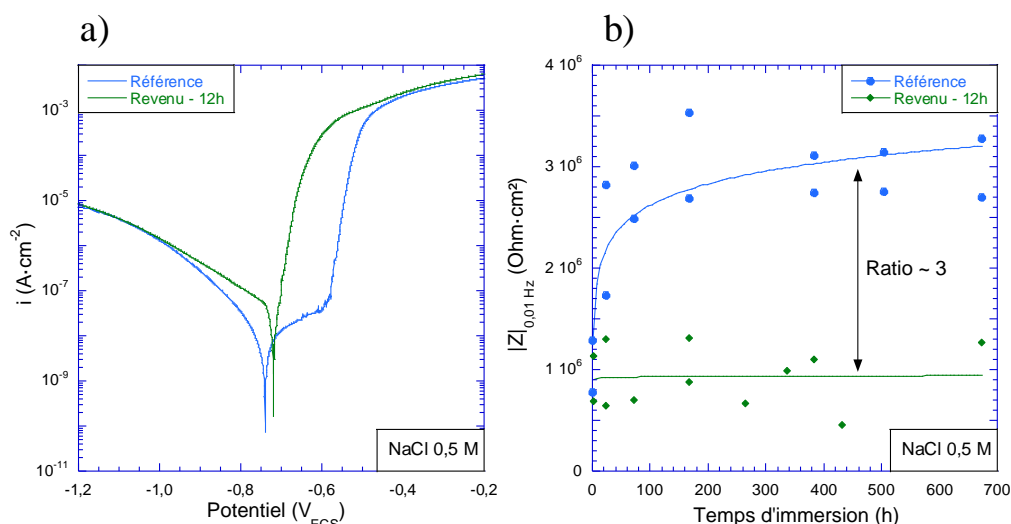


Figure 3-48 : Comparaison du comportement en corrosion des échantillons Référence et Revenu - 12h : a) courbes de polarisation et b) module de l'impédance à 10<sup>-2</sup> Hz dans une solution de NaCl 0,5M.

La résistance à la corrosion des deux échantillons a aussi été évaluée dans un milieu moins agressif, une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-1</sup> M + NaCl 10<sup>-3</sup> M. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-49a. On note que le comportement de l'échantillon Référence est peu modifié au cours de l'exposition à ce milieu, avec une augmentation de la résistance globale dans les premiers temps d'immersion puis une stabilisation de cette dernière après 7 jours. Il est important de remarquer ici l'évolution similaire de l'échantillon Revenu - 12h alors que, dans un électrolyte plus agressif, aucune évolution n'a été notée. L'ajout des ions sulfates modifie donc le comportement en corrosion de l'échantillon revenu. Ces ions ont pour effet de retarder la pénétration des ions Cl<sup>-</sup> dans la couche d'oxyde, qui représente ici la couche interne de la couche, et donc de diminuer la sensibilité à la corrosion par piqûres de l'alliage [61, 259, 260]. La couche riche en oxyde, moins attaquée et en contact avec le milieu aqueux, va pouvoir se densifier et permettre ainsi l'amélioration du comportement en corrosion de l'échantillon vieilli. D'autres études montrent aussi la diminution de la vitesse de corrosion de plusieurs alliages d'aluminium lorsque des ions sulfates sont ajoutés à un milieu contenant des ions chlorures [88, 261]. Malgré l'amélioration des propriétés anti-corrosion de la couche de conversion formée sur l'échantillon Revenu - 12h, la résistance globale de ce dernier reste tout de même inférieure à celle de l'échantillon Référence.

Enfin, un test industriel de tenue en corrosion très agressif, le brouillard salin, a été réalisé sur les deux échantillons. Les résultats, présentés en Figure 3-49b, indiquent que la sensibilité à la corrosion de l'échantillon Revenu - 12h est largement supérieure à celle de l'échantillon Référence, avec une très forte diminution de la durée d'exposition avant l'apparition de la 5<sup>ème</sup> piqûre.



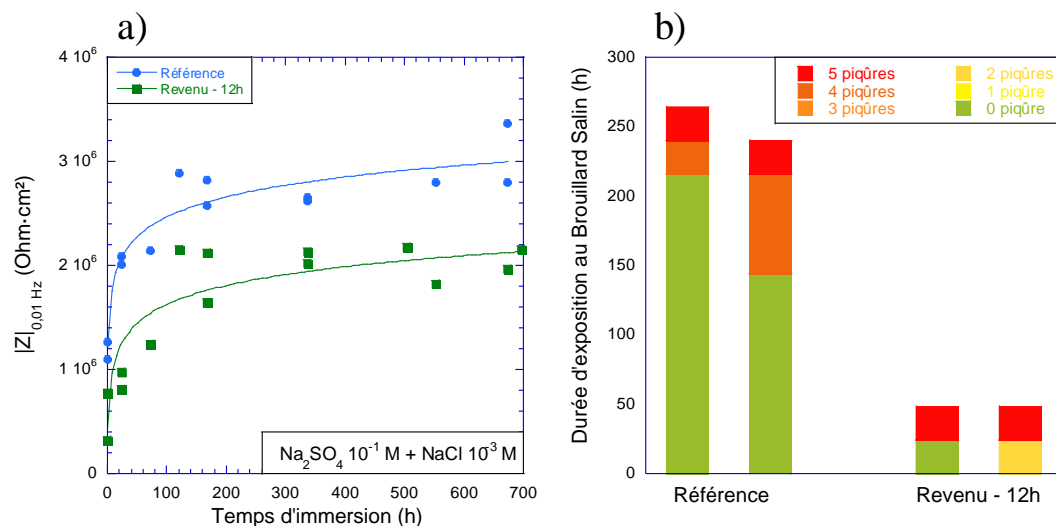


Figure 3-49 : Comparaison du comportement en corrosion des échantillons Référence et Revenu - 12h : a) dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  (SIE) et b) dans une solution de NaCl 0,86 M (BS).

Pour compléter ces résultats et préciser l'influence de la durée de revenu à 190 °C sur la tenue en corrosion des couches de conversion, les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu NaCl 0,5M ont ensuite été réalisés sur les autres échantillons vieillies à 190 °C. La Figure 3-50a montre l'évolution du module de l'impédance à  $10^{-2} \text{ Hz}$  au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour l'ensemble des échantillons. On note que, sur toute la durée d'immersion, les valeurs de la résistance globale de l'échantillon Revenu - 1h sont plus faibles que celles de l'échantillon Référence. Ces valeurs restent toutefois supérieures à celles mesurées pour tous les autres échantillons qui présentent un comportement assez similaire.

Comme discuté dans la partie précédente, le revenu impacte la réactivité des échantillons dans les bains de pré-traitement, du fait de la formation des précipités intergranulaires et durcissants, ce qui conduit à un enrichissement de la surface des échantillons en cuivre. Ainsi la résistance à la corrosion des échantillons revêtus, après 21 jours d'immersion en milieu NaCl, a été reliée au taux de cuivre électro-actif mesuré par voltampérométrie cyclique à la suite de l'étape de décapage acide (Figure 3-50b). Les résultats montrent que la résistance à la corrosion semble diminuer lorsque le taux de cuivre électro-actif en surface augmente. Meng *et al.* ont étudié l'effet de la teneur en cuivre, dans un alliage d'aluminium de la série 7xxx, sur les propriétés anti-corrosion des couches de conversion à base de chromates. Ils observent une meilleure résistance à la corrosion pour les échantillons les plus faiblement alliés en cuivre, les teneurs en cuivre étant comprises entre 0,013 et 2 %<sub>pds</sub>. Les auteurs ont attribué la diminution de la résistance à la corrosion à l'enrichissement de la surface en cuivre après les étapes de pré-traitement, pour les échantillons contenant une teneur en cuivre élevée [262].

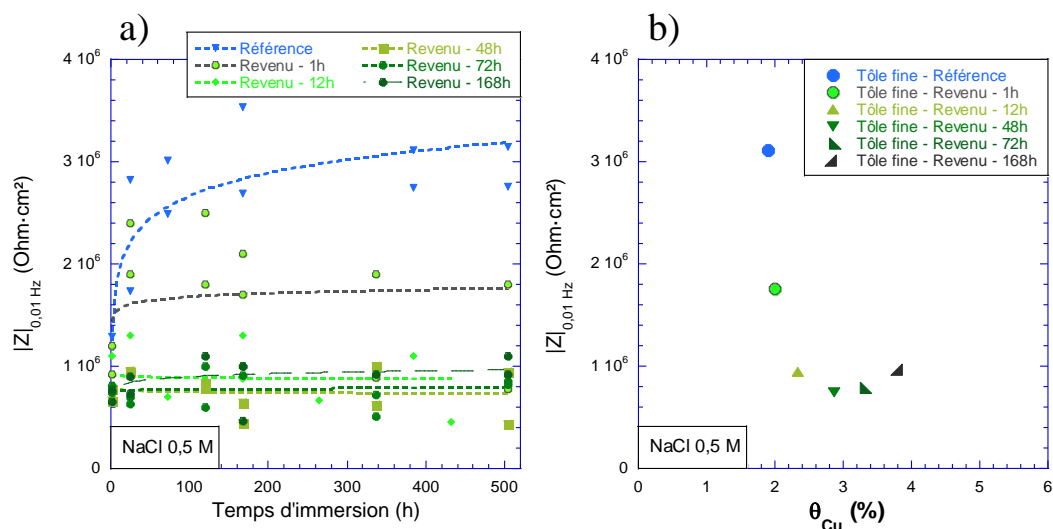


Figure 3-50 : a) Évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz en fonction de la durée de revenu au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M et b) synthèse des résultats après 21 jours d'immersion.

Afin de ne pas se limiter à l'étude de la résistance globale, la totalité des données de spectroscopie d'impédance électrochimique a été exploitée à l'aide d'un circuit équivalent. Cette modélisation permet ainsi d'accéder à la résistance de la couche externe, riche en oxyde de chrome et en oxyde de zirconium (Figure 3-51a), et de la partie interne, riche en oxyde d'aluminium et en oxy-fluorure d'aluminium (Figure 3-51b).

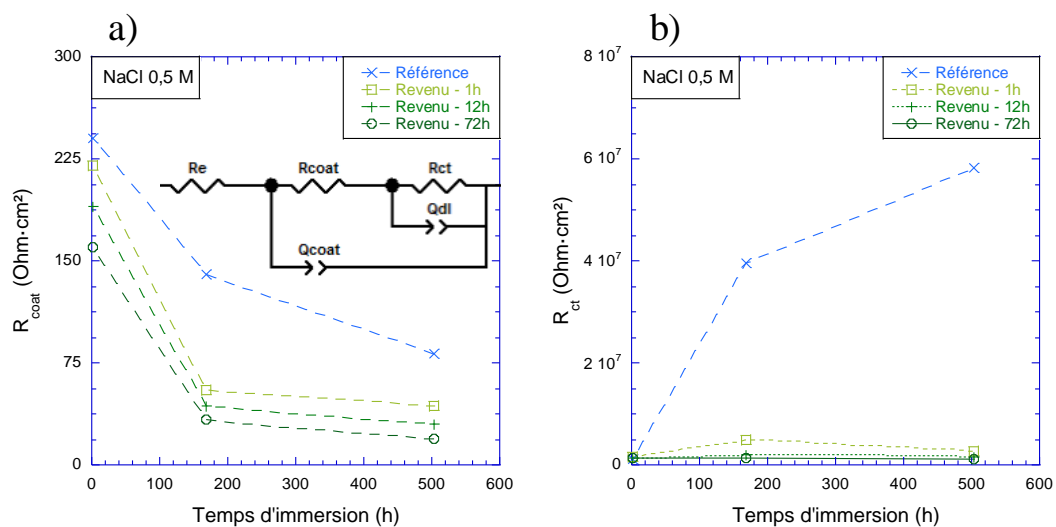


Figure 3-51 : a) Circuit équivalent [190] et évolution de la résistance de la couche de conversion en fonction de la durée de revenu et b) évolution de la résistance de la couche barrière en fonction de la durée de revenu au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Comme pour l'échantillon Référence étudié précédemment, les valeurs de  $R_{\text{coat}}$  des échantillons vieillis sont significativement plus faibles que les valeurs de  $R_{\text{ct}}$ , ce qui indique que la couche interne apporte l'essentiel des propriétés anti-corrosion à la couche de conversion [190]. Comme reporté dans le *Tableau 3-2*, les valeurs de la résistance au transfert de charge sont

d'environ  $10^6 - 10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ . Les mesures étant réalisées dans un milieu aqueux et aéré, les réactions d'oxydo-réduction sont donc limitées par le transfert de charge ; ainsi la résistance de polarisation peut ici être assimilée à la résistance au transfert de charge [175]. Li *et al.* retrouvent, pour un alliage d'aluminium 2024 revêtu d'une couche de conversion TCP, des résistances de polarisation d'environ  $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  et expliquent que les couches ne protègent pas entièrement l'alliage car les valeurs de  $R_p$  qui devraient être atteintes pour une couche qui inhibe la totalité de la surface seraient de  $10^9 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ . Les auteurs supposent donc que la couche contient des défauts permettant à l'oxygène de se réduire sur la surface métallique [216, 225]. Ainsi l'augmentation de  $R_{ct}$  au cours de l'immersion dans l'électrolyte, observée dans le cas de l'échantillon Référence ou Revenu – 1h, pourrait bien correspondre à une diminution de la quantité de défauts dans la couche.

Les résultats indiquent cependant que les valeurs de  $R_{coat}$  et de  $R_{ct}$  sont significativement plus élevées pour l'échantillon Référence par rapport aux échantillons vieillis. Les valeurs obtenues pour l'échantillon Revenu – 1h sont supérieures à celles des échantillons Revenu – 12h et Revenu – 72h mais l'effet néfaste du traitement de vieillissement sur les propriétés anti-corrosion des couches est tout de même remarqué dès 1 heure de revenu à 190 °C. Il est également intéressant de noter que, indépendamment de la durée d'immersion, il existe une relation claire entre les valeurs de  $R_{coat}$  et la durée de vieillissement, avec une diminution des valeurs de résistance de la couche lorsque la durée de revenu augmente de 0 à 72 heures. Les valeurs des paramètres du CPE confirment ce résultat : la diminution de  $n_{coat}$  combinée à l'augmentation des valeurs de  $Q_{coat}$  lorsque la durée de vieillissement à 190 °C augmente, suggère une augmentation de l'hétérogénéité des couches de conversion.

Tableau 3-2 : Paramètres extraits des spectres d'impédance pour les différents échantillons revêtus après 1 heure, 7 jours et 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Le circuit équivalent utilisé est présenté en Figure 3-51a.

Échantillon	Temps d'immersion	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) $\pm 5$	$R_{\text{coat}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) $\pm 7$	$R_{\text{ct}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) $\pm 1 \cdot 10^4$	$Q_{\text{dl}}$ $s^n/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ $\pm 2 \cdot 10^{-7}$	$n_{\text{dl}}$ $\pm 0,01$	$Q_{\text{coat}}$ $s^n/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ $\pm 2 \cdot 10^{-7}$	$n_{\text{coat}}$ $\pm 0,01$
Référence	1 h	70	243	$1,20 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,94	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,88
	7 j	78	142	$39,60 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,93	$2,3 \cdot 10^{-6}$	0,94
	21 j	60	82	$58,30 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,93	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,94
Revenu – 1h	1 h	68	215	$1,56 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,94	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,87
	7 j	57	55	$4,79 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,93	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,93
	21 j	60	43	$2,64 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,92	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,93
Revenu – 12h	1 h	67	188	$1,44 \cdot 10^6$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,83	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,86
	7 j	65	43	$1,94 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,90	$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,92
	21 j	61	30	$1,54 \cdot 10^6$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	0,89	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,92
Revenu – 72h	1 h	69	159	$1,27 \cdot 10^6$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	0,88	$4,9 \cdot 10^{-6}$	0,83
	7 j	61	33	$1,39 \cdot 10^6$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	0,93	$5,8 \cdot 10^{-6}$	0,91
	21 j	59	19	$1,16 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0,90	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,91

Ainsi, en considérant les résultats précédents, il est clair que les propriétés anti-corrosion des couches de conversion à base de chrome trivalent sont influencées par la microstructure de l'alliage, en lien avec le taux de cuivre. Cependant, ce n'est pas à la quantité de cuivre totale qu'il faut s'intéresser, puisque tous les échantillons sont issus de la même tôle donc avec une même concentration nominale en cuivre, mais bien à la répartition de ce dernier au sein de la microstructure. Il n'en reste pas moins que ces résultats suggèrent que des différences, en ce qui concerne la tenue à la corrosion après traitement complet de conversion, pourraient être mesurées pour des coulées à teneur globale en cuivre différente.

## IV. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA TÔLE

Bien que dans un état métallurgique mûré, a priori relativement équivalent à celui de l'échantillon Référence, la tôle épaisse laminée à chaud a présenté une réactivité différente dans les bains de pré-traitement, par rapport à la tôle fine laminée à froid. Il est donc nécessaire de comprendre en quoi cette différence de comportement va impacter les propriétés protectrices des couches de conversion à base de chrome trivalent.

### IV.1. COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS ANTI-CORROSION DES COUCHES DE CONVERSION

*Les propriétés anti-corrosion des couches de conversion développées sur la tôle épaisse du projet NEPAL ont été étudiées dans le cadre d'un projet mené au sein de l'ENSIACET à Toulouse. Cette étude a été réalisée en collaboration avec trois étudiants de 2<sup>ème</sup> année : E. Billaud, A. Mazereeuw et E. Buckel.*

Afin de caractériser le comportement en corrosion des échantillons revêtus issus de la tôle épaisse et de le comparer à l'échantillon Référence revêtu issu de la tôle fine, des courbes de polarisation ont été tracées pour des échantillons provenant d'un même plan, le plan L – TL (*Figure 3-52*). La surface de la tôle épaisse et l'échantillon Référence ont un comportement similaire, à savoir un potentiel de corrosion et un courant de corrosion semblables et un domaine de passivité bien défini, montrant une absence de sensibilité à la corrosion par piqûres à leur potentiel de corrosion après 90 minutes d'OCP dans une solution de NaCl 0,5 M. Ce comportement proche est en lien avec une réactivité similaire lors des étapes de pré-traitement. En effet, comme décrit dans la partie précédente, l'échantillon LC – Surface suit la même tendance que l'échantillon Référence : une augmentation du taux de cuivre électro-actif après l'étape de dégraissage alcalin puis une diminution de ce dernier à la suite du décapage acide ; cette similarité de comportement peut être reliée à une recristallisation partielle de la tôle épaisse en surface du fait d'un fort écrouissage lors du laminage à chaud. Une différence est cependant à noter pour ces deux échantillons : le potentiel de rupture associé à l'amorçage de la corrosion par piqûres. En effet, ce potentiel est légèrement plus négatif pour l'échantillon LC – Surface, entraînant une diminution de la zone de passivité ce qui laisse penser que ce dernier reste tout de même plus réactif que l'échantillon Référence.

Le comportement de l'échantillon LC – Cœur est, quant à lui, différent des deux premiers. Tout d'abord, cet échantillon présente un courant de corrosion plus élevé, indiquant une cinétique

de corrosion plus rapide, et son domaine de passivité est moins bien défini, ne permettant pas de séparer la zone de passivité de la zone d'amorçage de la corrosion par piqûres. En ajoutant le fait que les courants anodiques sont plus élevés, l'échantillon LC – Cœur est clairement plus réactif que la surface de la tôle épaisse et que l'échantillon Référence.

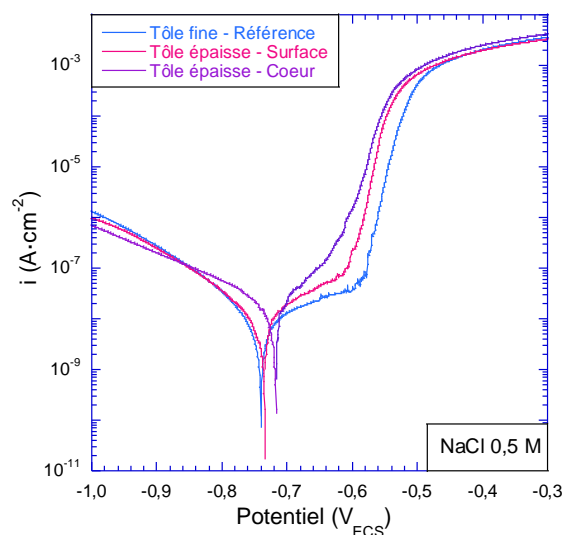


Figure 3-52 : Courbes de polarisation en milieu NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la tôle et de la profondeur de prélèvement.

Comme pour les échantillons provenant de la tôle fine, l'évolution du module de l'impédance à 10<sup>-2</sup> Hz a été suivie au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour les échantillons provenant de la tôle épaisse. Les courbes correspondantes, présentées en Figure 3-53, confirment les conclusions données lors de l'étude des courbes de polarisation. En effet, les résistances globales des échantillons issues de la tôle épaisse sont plus faibles que celle de l'échantillon Référence. Ainsi l'échantillon LC – Surface possède une meilleure résistance à la corrosion que l'échantillon LC – Cœur, tout en restant en deçà de celle de l'échantillon Référence. On note également que l'échantillon LC – Travers, provenant du plan TL – TC, possède une moins bonne résistance que celle de l'échantillon prélevé en surface, la valeur mesurée étant tout de même plus élevée que celle de l'échantillon prélevé à cœur.

Les valeurs de résistance globale des échantillons LC – Cœur et LC – Travers plus faibles peuvent être reliées à la modification de réactivité dans les bains de pré-traitement et en particulier au fort enrichissement de la surface de ces échantillons en cuivre électro-actif à la suite des étapes de pré-traitement.

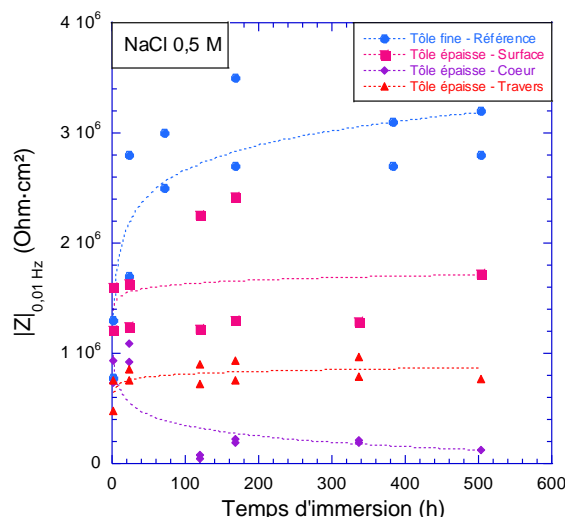


Figure 3-53 : Évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.

Il est donc maintenant nécessaire de vérifier que le cuivre reste un facteur de premier ordre sur la tenue en corrosion de la tôle épaisse revêtue d'une couche de conversion à base de chrome trivalent car d'autres facteurs microstructuraux pourraient avoir une influence plus marquée sur la redéposition du cuivre en surface. Pour cela, de nouveaux essais de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisés pour des échantillons sur lesquels la couche de conversion a été formée à la suite de l'étape de dégraissage alcalin uniquement. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour des échantillons pour lesquels la couche de conversion a été formée à l'issue du pré-traitement complet.

Pour l'échantillon Référence (tôle fine), la condition conduisant à la meilleure tenue en corrosion est le cas de l'échantillon dégraissé et décapé (Figure 3-54a) ; il en est de même pour l'échantillon LC - Surface (Figure 3-54b). Pour les échantillons LC - Cœur et LC - Travers, c'est l'étape de dégraissage seule qui permet d'obtenir les meilleurs résultats vis-à-vis de tenue à la corrosion (respectivement Figure 3-54c et Figure 3-54d), même si les écarts entre les deux conditions sont plus faibles pour ces deux échantillons.

Le point important mis en évidence ici est que tous les échantillons possèdent une meilleure résistance à la corrosion lorsqu'ils ont subi l'étape ou les étapes de pré-traitement qui laisse(nt) le moins de cuivre électro-actif en surface.

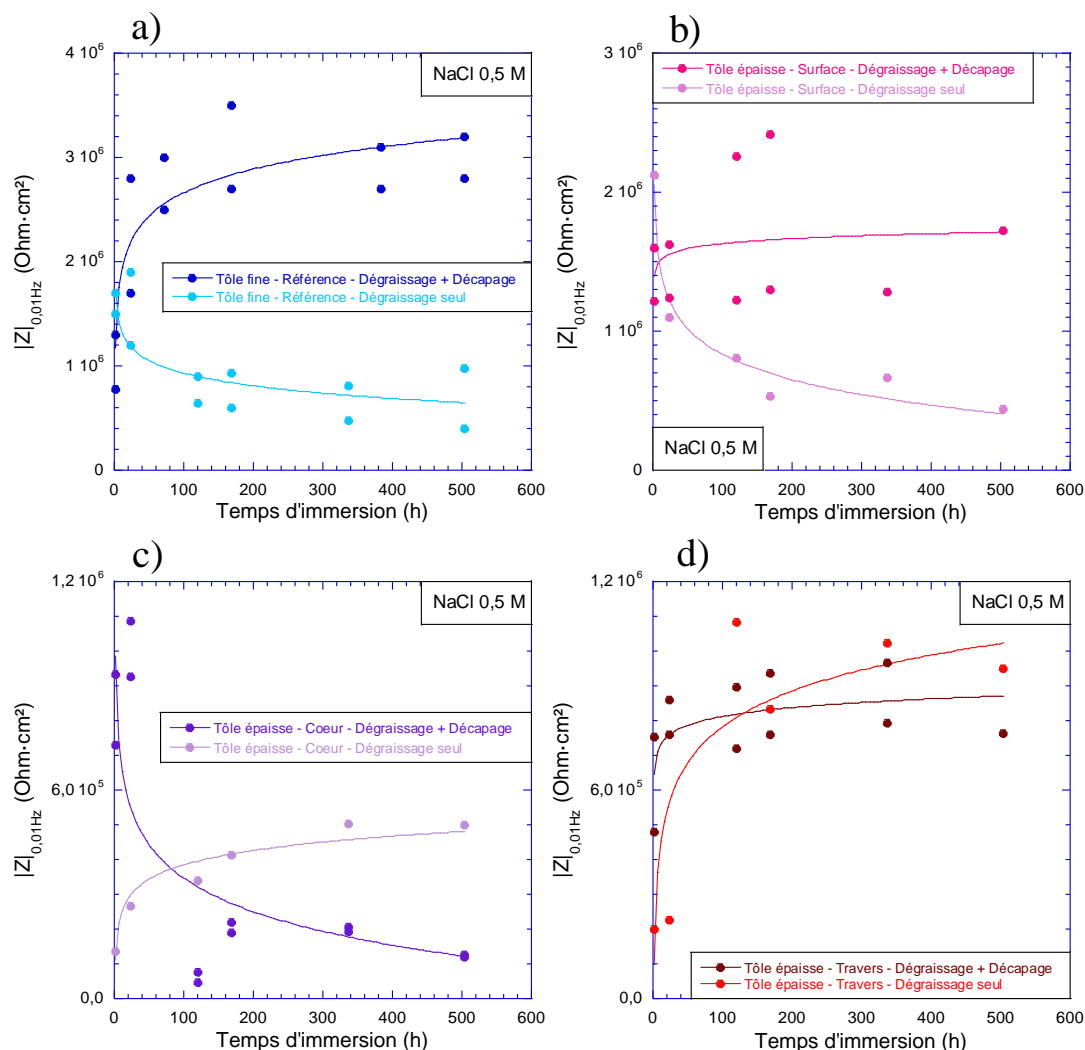


Figure 3-54 : Influence de l'étape de décapage sur l'évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.

Ainsi, que ce soit pour la tôle fine ou la tôle épaisse, le cuivre est un paramètre de premier ordre sur le comportement en corrosion des échantillons revêtus. Cependant, lorsque l'on reporte la valeur du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz après 21 jours d'immersion en fonction du taux de cuivre électro-actif présent en surface à la suite des étapes de pré-traitement (Figure 3-55), il apparaît que les échantillons de la tôle épaisse ne suivent pas la tendance décrite par tous les autres échantillons. En effet, par exemple, les échantillons « tôle épaisse travers DD » présentent le taux de cuivre électro-actif le plus élevé en surface mais un module de l'impédance plus élevé que certains autres échantillons. La réactivité particulière de ces échantillons dans le bain de décapage acide pourrait donc impacter la croissance de la couche de conversion et expliquer cette modification de la tenue en corrosion. Une autre étude indique que lorsque le traitement de décapage est effectué sur une tôle épaisse d'alliage d'aluminium 2024, la couche qui se forme est



moins homogène avec des zones où le dépôt est absent. Ces zones correspondent, pour l'auteur, aux zones fortement enrichies en cuivre [142].

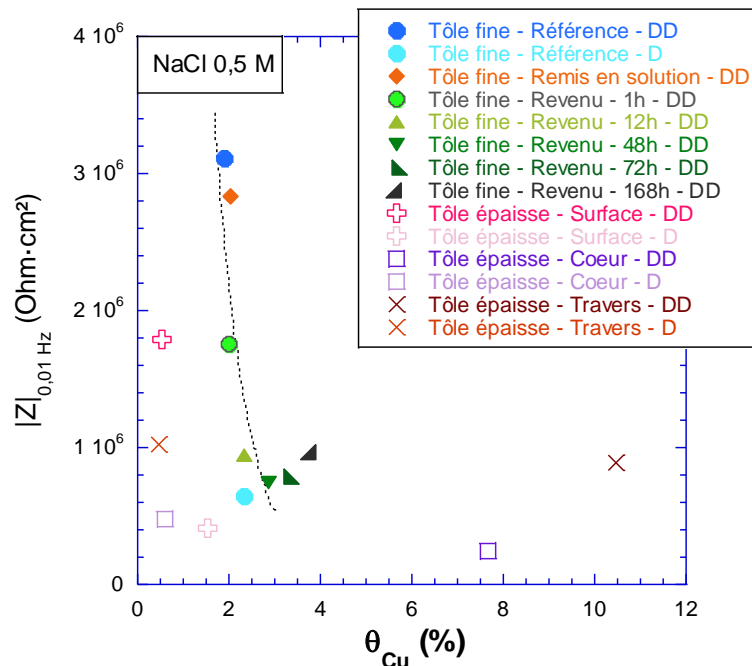


Figure 3-55 : Module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz après 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction du taux de cuivre électro actif en surface à la suite des étapes de pré-traitement (D = Dégraissage seul ; DD = Dégraissage + Décapage).

## IV.2. FORMATION DES COUCHES

Pour tenter de comprendre la tenue en corrosion des échantillons revêtus issus de la tôle épaisse, la formation de la couche de conversion sur ce type d'échantillons est donc analysée au MEB après 3 secondes d'immersion dans le bain de TCS. Les micrographies, présentées en Figure 3-56, ne permettent pas de relever de différences entre les échantillons de la tôle épaisse et la tôle fine. En effet, la couche semble se déposer sur les arrêtes des « scallops », comme décrit dans le cas de l'échantillon Référence.

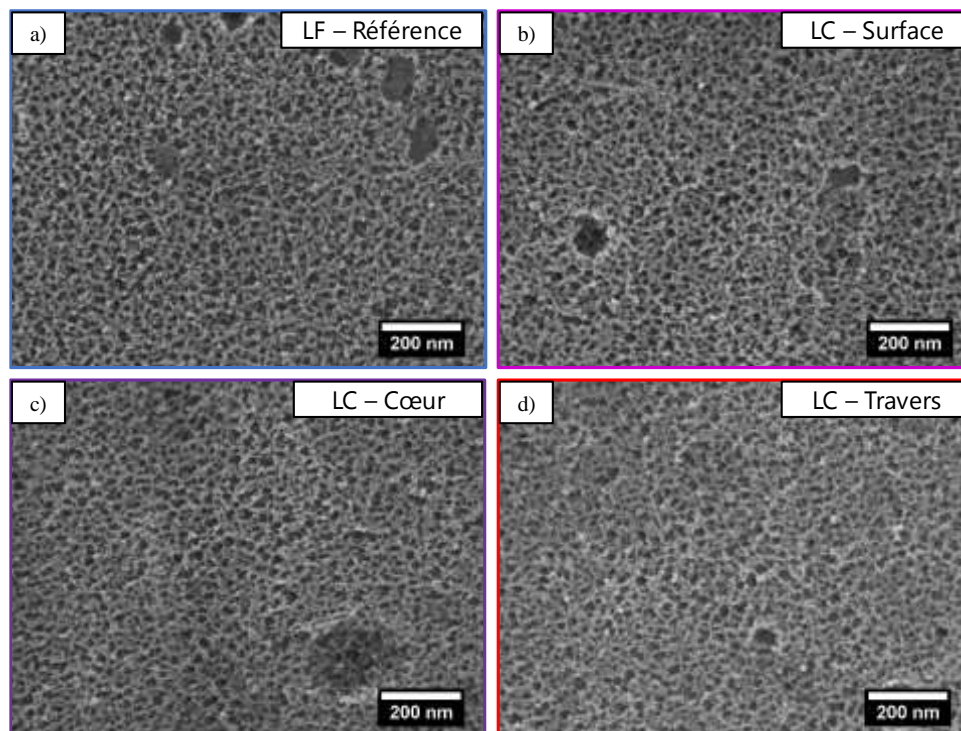


Figure 3-56 : Formation de la couche après une immersion de 3 secondes dans le bain de conversion TCS en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.

La formation de la couche a donc été étudiée sur une plus large gamme de temps par mesure du potentiel libre des échantillons lors de l'immersion dans le bain de conversion TCS (Figure 3-57). Du fait de l'évolution similaire de courbes d'OCP dans les premières secondes d'immersion, il est compréhensible de retrouver des structures identiques après seulement 3 secondes de traitement. Lorsque la durée d'immersion augmente, un changement dans la cinétique de précipitation de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de zirconium est noté. En effet, les potentiels mesurés pour les échantillons de la tôle épaisse sont supérieurs à celui de l'échantillon Référence. Dans le cas de la tôle fine, les échantillons les plus vieillis ont aussi un potentiel libre supérieur à celui de l'échantillon Référence, et possèdent des tenues à la corrosion moins élevées. Cette remarque est aussi valable pour la tôle épaisse, avec une première augmentation de la valeur du potentiel pour les échantillons LC - Surface et LC - Travers par rapport à l'échantillon Référence, à mettre en lien avec une première diminution de la résistance à la corrosion (cf. Figure 3-53). Finalement, l'échantillon LC - Cœur possède le potentiel libre le moins négatif et voit ses propriétés anti-corrosion être le plus fortement réduites. Ainsi, le potentiel auquel se forme la couche semble avoir un lien avec la tenue en corrosion des matériaux revêtus d'une couche de conversion au chrome trivalent.

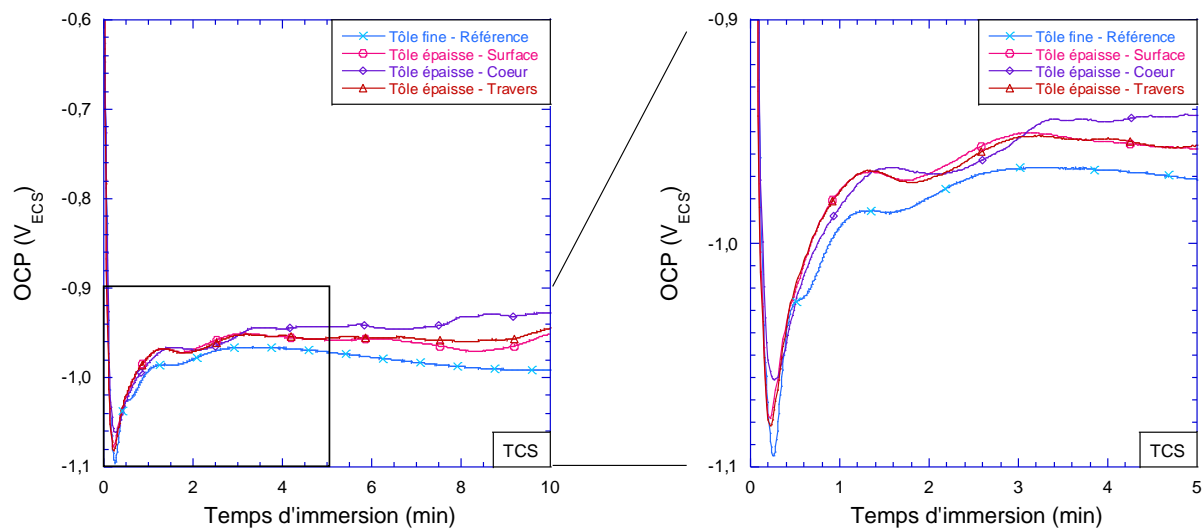


Figure 3-57 : Évolution du potentiel libre (OCP) dans le bain de conversion TCS en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.

### IV.3. STRUCTURES DES COUCHES

Dans le but de comprendre ces différences de potentiel dans le bain de conversion TCS, des micrographies MEB en coupe des échantillons revêtus sont présentées en *Figure 3-58*. Tout d'abord, il faut noter une augmentation de l'épaisseur des couches de conversion formées sur les échantillons issus de la tôle épaisse. Il semblerait donc, que lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la tenue en corrosion diminue. En effet, la couche de conversion la plus épaisse se forme sur l'échantillon LC – Cœur, qui se trouve être celui qui possède les moins bonnes propriétés anti-corrosion. Ce lien est analogue à celui mis en évidence pour la tôle fine avec une augmentation de l'épaisseur de la couche, lorsque la durée de revenu augmente, qui s'accompagne également d'une perte des propriétés anti-corrosion des couches de conversion.

De plus, il faut remarquer que la surface de la tôle épaisse possède une rugosité de surface proche de celle de l'échantillon Référence, contrairement aux échantillons LC – Cœur et LC – Travers qui se trouvent être beaucoup plus rugueux.

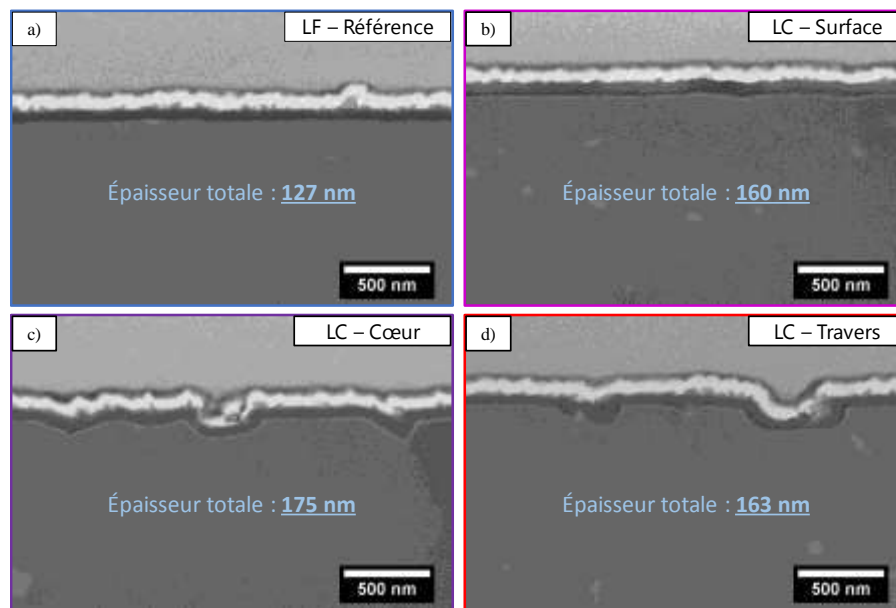


Figure 3-58 : Micrographies MEB de la couche de conversion vue en coupe après découpe FIB en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.

Lorsque les couches de conversion sont étudiées plus en détails, la présence d'une zone très sombre apparaît pour la tôle épaisse et plus particulièrement pour les échantillons LC - Cœur et LC - Travers (Figure 3-59). Cette couche peut représenter un défaut d'adhérence de la couche de conversion sur la surface métallique. Campestrini *et al.* ont montré qu'un fort dépôt de cuivre, le « smut », en surface des échantillons menait à la décohésion d'une couche de conversion à base de cérium [223]. Ainsi le fort taux de cuivre électro-actif en surface de ces deux échantillons à la suite de l'étape de décapage, peut mener à une diminution de l'adhérence de la couche de conversion, et expliquer la présence de ce liseré sombre.

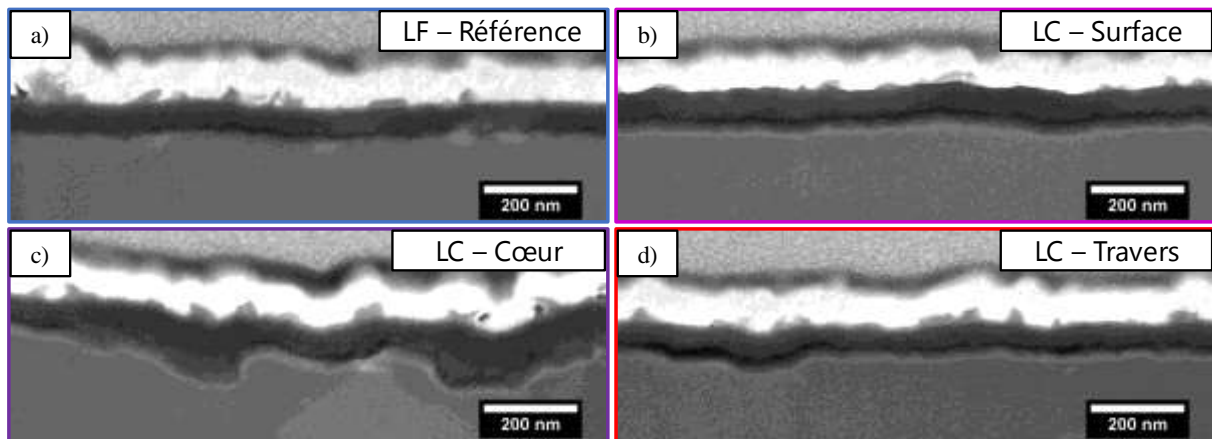


Figure 3-59 : Observations de l'interface métal / couche de conversion en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.

#### IV.4. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DES COUCHES EN FONCTION DE L'ÉPAISSEUR DE LA TÔLE

Dans le but de mieux comprendre le comportement particulier de la tôle épaisse après le traitement de conversion à base de chrome trivalent, plusieurs paramètres ont été étudiés. Tout d'abord, et comme cela a déjà été discuté au préalable, la résistance à la corrosion des échantillons semble liée au taux de cuivre en surface ; toutefois, les échantillons prélevés au cœur et sur le plan travers de la tôle épaisse ne suivent pas exactement la même tendance que les autres échantillons. Ainsi, la relation entre l'épaisseur des couches et le taux de cuivre a aussi été étudiée (Figure 3-60a). Que ce soit pour la tôle fine, maturée ou revenue, ou pour la surface de la tôle épaisse, les épaisseurs des couches de conversion semblent être corrélées au taux de cuivre électro-actif. Une fois de plus, un comportement différent est noté pour le cœur et le plan travers de la tôle épaisse.

Il a donc semblé judicieux d'enlever le cuivre de l'équation et donc d'étudier les propriétés anti-corrosion, à savoir la valeur du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz après 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M, en fonction de l'épaisseur des couches de conversion (Figure 3-60b). Ici encore, les échantillons LC -Cœur et LC - Travers adoptent un comportement différent du reste des échantillons.

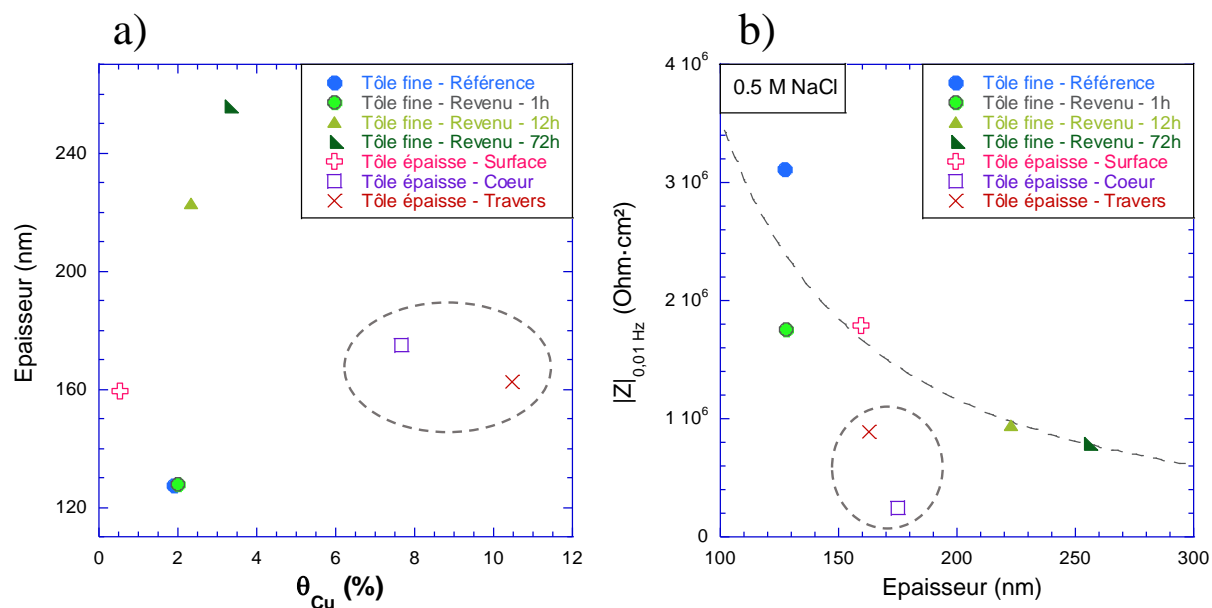


Figure 3-60 : a) Évolution de l'épaisseur de la couche de conversion en fonction du taux de cuivre électro actif en surface à la suite des étapes de pré-traitement et b) évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz après 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la couche de conversion.

Le taux de cuivre en surface est bien un facteur primordial sur la croissance de la couche de conversion et sur la protection apportée par cette dernière. Cependant, et pour comprendre pleinement le comportement particulier de la tôle épaisse, d'autres facteurs, jusqu'alors négligés, sont à prendre en considération.

## V. NOUVEAUX FACTEURS MICROSTRUCTURAUX

À ce stade du projet, l'influence de seulement deux nouveaux paramètres microstructuraux, sur la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent, a été étudiée.

### V.1.1. RÉACTIVITÉ DES JOINTS DE GRAINS

Pour étudier l'influence des joints de grains sur la croissance et la structure de la couche de conversion, des observations MEB de la couche en tranche ont été réalisées après une découpe FIB. La surface des échantillons a donc dans un premier temps suivi la totalité du traitement de conversion, puis une première métallisation ex-situ à l'or. Avant la découpe FIB, les échantillons sont observés en surface ; il est donc important de noter que les micrographies permettent d'observer la couche de métallisation à l'or et non la couche de conversion directement. Ainsi, l'observation de « joints de grains » en surface est due à la forte réactivité de ces interfaces lors des traitements, la conversion et la métallisation à l'or n'arrivant pas à masquer la rugosité engendrée par cette attaque localisée. La Figure 3-61 montre que seuls quelques joints de grains

impactent les différents dépôts dans le cas de l'échantillon Référence et l'échantillon LC – Surface, alors qu'une majorité des joints de grains, et même sous-joints de grains, sont visibles pour les échantillons LC – Cœur et LC – Travers. On peut supposer aisément que, pour que la microstructure sous-jacente impacte autant le dépôt d'or, il faut que les interfaces de ces échantillons soient fortement attaquées.

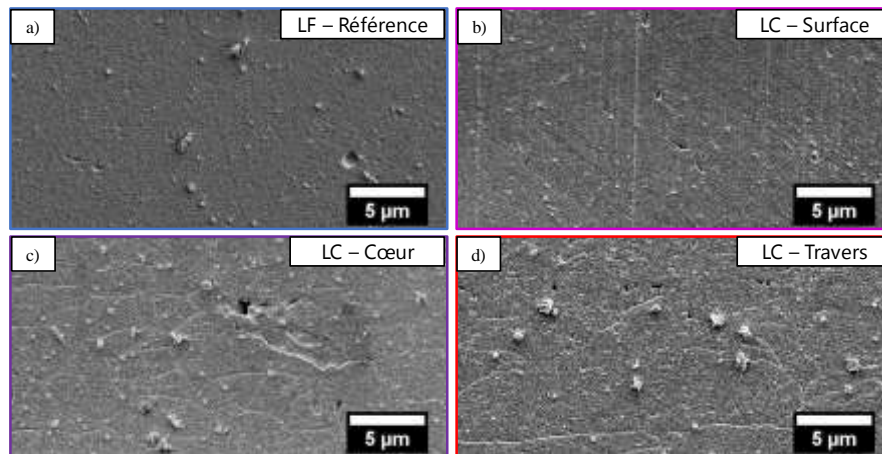


Figure 3-61 : Micrographies MEB de la surface des échantillons revêtus d'une couche de conversion et d'une couche de métallisation à l'or avant découpe FIB.

Pour comprendre ce qui pourrait impacter cette sensibilité intergranulaire, une cartographie EDX du cuivre a été réalisée au niveau d'un joint de grains de l'échantillon Référence (Figure 3-62). Deux zones enrichies en cuivre sont observées, l'une au niveau d'un précipité (en bas de l'image) et l'autre à l'endroit où le joint de grain affleure en surface (en haut de l'image). L'enrichissement en cuivre est faible, n'impactant pas le défaut d'or pour cet échantillon. En effet, sur l'échantillon Référence, et comme présenté dans la 1<sup>ère</sup> partie de ce manuscrit, très peu de précipités intergranulaires sont présents, comme pour la surface de la tôle épaisse. Cependant, pour le cœur et le plan travers de cette tôle laminée à chaud, des précipités intergranulaires sont observés en plus grande quantité, augmentant ainsi la réactivité de ces interfaces et pouvant conduire à un enrichissement en cuivre à ce niveau-là après le traitement de conversion.

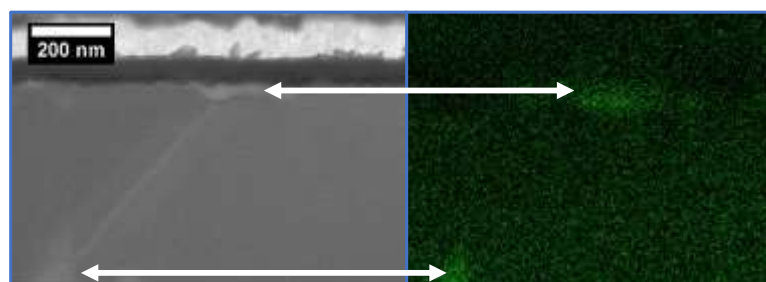
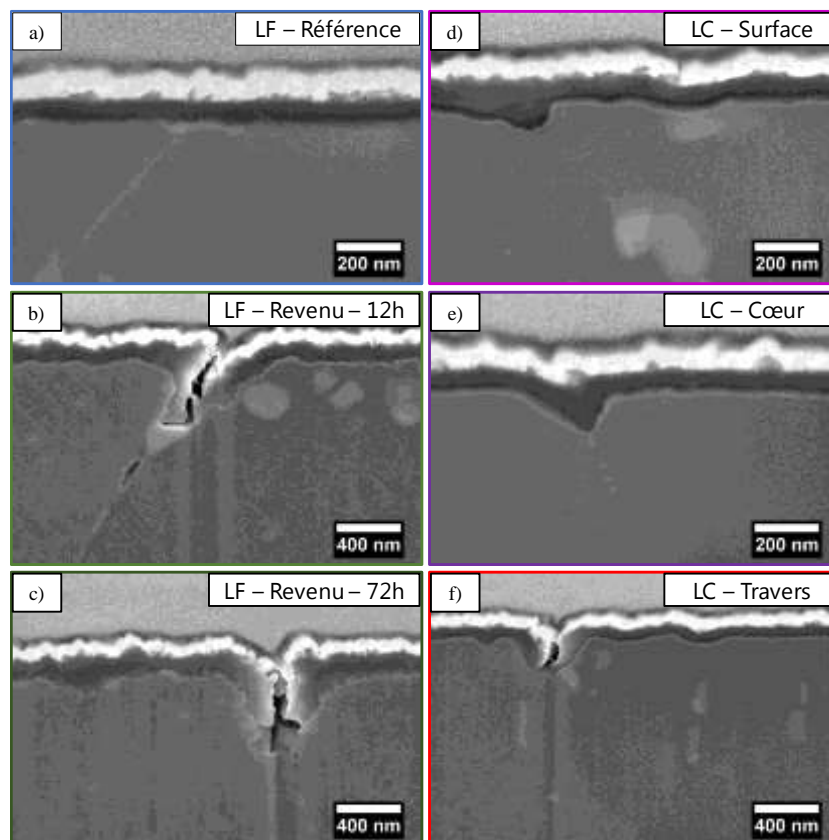


Figure 3-62 : a) micrographie MEB au niveau d'une joint de grain pour l'échantillon Référence et b) la cartographie EDX du cuivre associée.



Cette augmentation du taux de cuivre au niveau des interfaces peut mener à la formation de défauts importants dans la couche de conversion. De ce fait, et comme le montre la *Figure 3-63*, les échantillons présentant des précipités intergranulaires (échantillons b, c, e et f) vont voir leur réactivité dans les bains de pré-traitement augmenter, ce qui conduit à la formation d'une couche de conversion très hétérogène en ce qui concerne l'épaisseur et la répartition du dépôt. On remarque ainsi que la couche de conversion ne se dépose pas sur certaines interfaces, ce qui a pour conséquence la formation de cavités au sein de cette dernière. La présence de ces défauts peut être due à l'augmentation importante de la redéposition du cuivre au niveau des joints de grains ou au gravage de ces derniers ne permettant pas une précipitation homogène de la couche de conversion.

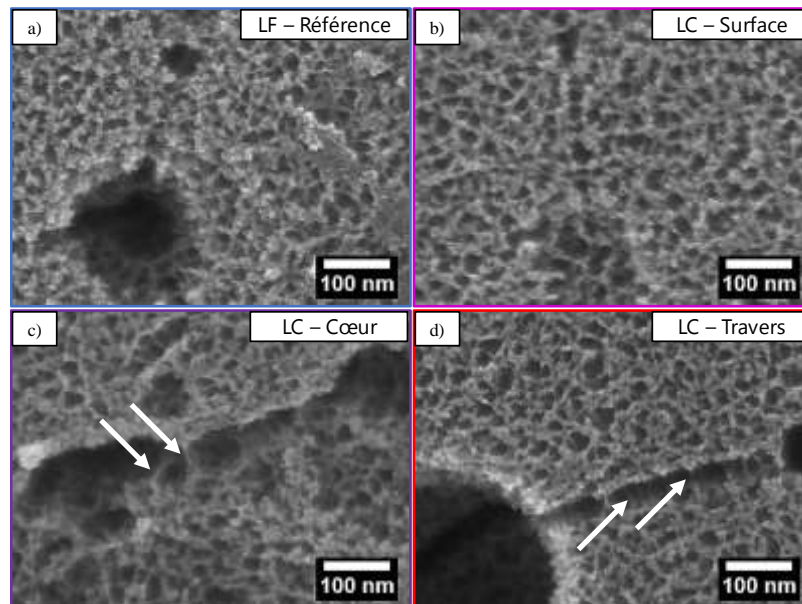


*Figure 3-63 : Micrographies MEB montrant la réactivité particulière des joints de grains au cours du traitement de conversion.*

Pour expliquer la morphologie défectueuse des couches de conversion au niveau des joints de grains contenant des précipités intergranulaires, une étude de la formation des couches au niveau de ces interfaces a été réalisée par des observations MEB après 3 secondes d'immersion dans le bain de conversion TCS. Les micrographies de la *Figure 3-64* présentent les joints de grains des quatre échantillons. On remarque clairement que le taux de couverture est différent : en effet, les joints de grains des échantillons Référence et LC - Surface sont totalement recouverts par les



nodules, prémices de la couche de conversion. Au contraire, pour les échantillons LC – Cœur et LC – Travers, certaines arrêtes des « scallops » ne sont pas recouvertes par les nodules (repérées par des flèches blanches sur la *Figure 3-64c* et la *Figure 3-64d*). Cette absence de nodules peut donc expliquer les défauts présents dans la couche de conversion qui se développe au niveau de ces interfaces.

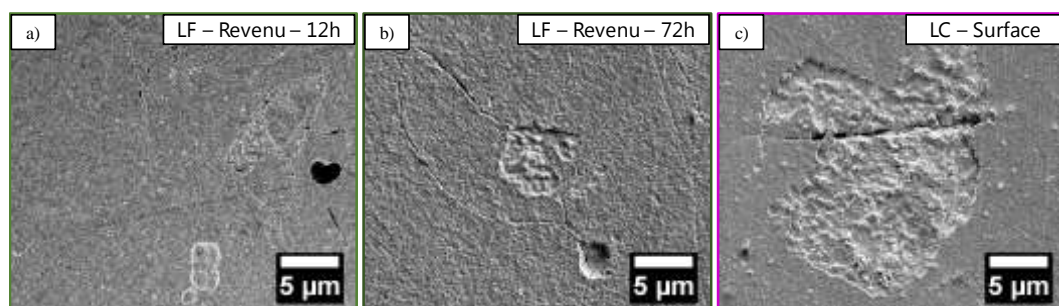


*Figure 3-64 : Micrographies MEB de la formation de la couche de conversion au niveau des joints de grains, après 3 secondes d'immersion dans le bain de conversion TCS, en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.*

### V.1.2. RÉACTIVITÉ LIÉE À LA PRÉSENCE DE PARTICULES INTERMÉTALLIQUES GROSSIÈRES

Les étapes de pré-traitement, et plus particulièrement l'étape de décapage acide, permettent le déchaussement des particules intermétalliques grossières. Cependant, certains précipités peuvent rester présents en surface des échantillons à la suite de ces étapes. Il est donc important d'étudier ces éléments particuliers de la microstructure. Comme pour l'étude de la réactivité des interfaces, les échantillons ont tout d'abord été observés en surface, à la suite d'une étape de métallisation à l'or. On remarque que les précipités grossiers impactent directement la couche de métallisation comme le montre la *Figure 3-65*. Les marques présentes sur le dépôt sont dues à la présence des particules intermétalliques grossières et plus particulièrement à la réactivité particulière de ces dernières. Comme vu précédemment, ces particules peuvent déformer la matrice alentour, permettre une recristallisation locale ou bien encore conduire à l'accumulation de dislocations autour d'elles. Or on remarque ici que la zone affectée correspond au précipité lui-même, ce qui peut ainsi révéler un mécanisme de croissance différent de la couche de conversion

sur cette surface à la composition très différente du reste de l'alliage. Les particules intermétalliques grossières de la tôle fine sont plus petites du fait de leur fragmentation lors de l'étape de laminage à froid. Ainsi, les zones affectées sont plus grandes pour la tôle épaisse comme on peut le voir sur la *Figure 3-65*, où les trois micrographies sont à la même échelle. Il faut de plus ajouter que, pour la surface de la tôle épaisse, les particules grossières peuvent aussi être fragmentées car cette partie de la tôle est en contact avec les rouleaux de laminage. Cela peut donc aussi expliquer pourquoi le cœur et le plan travers de la tôle épaisse, comprenant des précipités de plus grande taille, comportent des couches plus impactées par la présence des particules intermétalliques grossières et qui résistent donc moins bien à la corrosion.



*Figure 3-65 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons revêtus d'une couche de conversion et d'une couche de métallisation à l'or : focus au niveau des particules intermétalliques grossières.*

Enfin, les échantillons de la tôle fine qui comprenaient des particules intermétalliques grossières ont été observés en coupe (*Figure 3-66*). Dans un premier temps, on remarque que la morphologie globale des couches de conversion semble impactée par la présence de particules intermétalliques grossières (*Figure 3-66a* et *Figure 3-66b*). On note également l'apparition de défauts au sein de la couche, comme celui indiqué par une flèche blanche sur la *Figure 3-66b*. Lorsque la couche de conversion formée, au niveau des précipités grossiers, est observée à plus fort grossissement, plusieurs comportements différents sont notés :

- L'épaisseur de la couche reste inchangée, flèche orange en *Figure 3-66c*.
- L'épaisseur de la couche diminue, flèches bleues en *Figure 3-66c* et en *Figure 3-66d*.
- L'épaisseur de la couche augmente légèrement, flèche verte en *Figure 3-66d*.
- L'épaisseur de la couche augmente fortement, flèche rose en *Figure 3-66d*. Cette couche contient en plus une cavité au sein de la couche.

En effet, en fonction de la chimie locale des particules intermétalliques grossières, des différences de réactivité peuvent être observées au sein d'une même particule et expliqueraient ainsi les variations locales d'épaisseur de la couche.

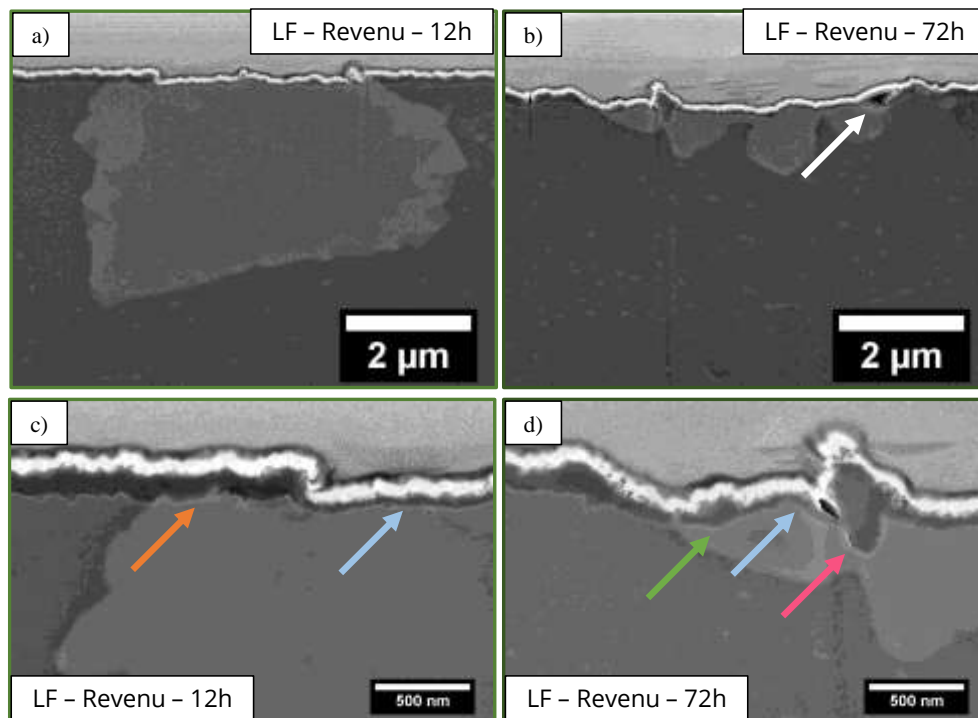


Figure 3-66 : Observations MEB de la couche de conversion en coupe, après découpe FIB, au niveau des particules intermétalliques grossières.

Comme cela a largement été étudié dans la *Partie 1*, la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 est très complexe, avec des variations de composition d'une particule intermétallique grossière à l'autre mais aussi à l'intérieur d'une même particule. Ainsi la réactivité des précipités n'est pas homogène sur toute la surface exposée et cela impacte directement la croissance de la couche de conversion.

## VI. CONCLUSION

Dans ce chapitre, la structure des couches de conversion a été analysée en fonction de la microstructure de l'alliage. Ainsi plusieurs échantillons issus d'une tôle fine d'alliage d'aluminium 2024 ayant subi différents traitements thermiques ont été étudiés. Dans un premier temps, la caractérisation de la couche de conversion formée sur un échantillon à l'état métallurgique T3 (échantillon mûré), montre une structure en deux parties : une partie interne riche en oxyde d'aluminium et en oxy-fluorure d'aluminium ainsi qu'une partie externe riche en oxyde de chrome et surtout en oxyde de zirconium. Cet échantillon a ensuite été comparé à l'échantillon Remis en solution. Ces deux échantillons présentaient des microstructures proches et des compositions de surface similaires à la suite des étapes de pré-traitement. Il en ressort donc une structure de couche de conversion équivalente en termes d'épaisseur et de composition conduisant à un comportement en corrosion semblable.

Afin d'accéder à l'influence du cuivre, et plus particulièrement à la répartition de ce dernier dans l'alliage, des traitements de revenu ont été effectués. Ces traitements induisent une précipitation riche en cuivre qui conduit à un enrichissement en cuivre en surface des échantillons à l'issue des pré-traitements. Cet enrichissement impacte directement la croissance des couches de conversion ; en effet le cuivre étant cathodique par rapport à la matrice d'aluminium, les protons s'y réduisent préférentiellement. Cette consommation locale des protons mène à une modification du pH, moteur de la formation de la couche de conversion. Ainsi, les surfaces les plus enrichies en cuivre présentent à la suite du traitement de conversion des couches plus épaisses mais qui contiennent cependant plus de défauts. De ce fait, les couches de conversion développées sur les échantillons revenus apportent une plus faible résistance à la corrosion. Le cuivre apparaît clairement comme un facteur de premier ordre sur le comportement en corrosion des matériaux revêtus d'une couche de conversion à base de chrome trivalent.

Enfin, une tôle épaisse d'alliage d'aluminium 2024 à l'état T351 a aussi été étudiée. La caractérisation de la résistance à la corrosion de cette tôle permet de confirmer le rôle important du cuivre mais met aussi en évidence l'influence forte de nouveaux éléments de la microstructure comme la réactivité des interfaces, reliée à la présence ou non de précipités intergranulaires, ou encore la présence de particules intermétalliques grossières. Ces dernières possèdent des réactivités différentes dans les bains de conversion, et conduisent ainsi à la modification de l'épaisseur des couches par rapport à la tôle fine et à la formation de défauts au sein de la couche

de conversion. Elles contribuent ainsi à la réduction de la résistance à la corrosion des échantillons revêtus correspondants.



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES





Afin de respecter les nouvelles normes environnementales relatives à la protection de la santé, les couches de conversion à base de chrome hexavalent doivent être remplacées du fait de l'extrême toxicité de cet élément. Ainsi, à court et moyen terme, ces dernières sont remplacées par des couches de conversion à base de chrome trivalent. Cet élément, au degré d'oxydation +III, confère de moins bonnes propriétés anti-corrosion que son prédécesseur, au degré d'oxydation +VI. Les nouvelles couches de conversion, à base de chrome trivalent, montrent donc une moins bonne tenue en corrosion que les traitements à base de chrome hexavalent. Ce constat a mené à la définition d'une problématique industrielle et scientifique sur l'étude et l'amélioration des couches de conversion nouvellement formulées. C'est suite à cette réflexion que le projet NEPAL a été mis en place, regroupant industriels du secteur aéronautique, formulateurs, traiteurs de surface ainsi que laboratoires de recherche.

Les premiers tests industriels, visant à caractériser le comportement en corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, avaient montré une disparité des résultats en fonction de la coulée étudiée. Ces disparités mettaient en évidence l'influence possible de la microstructure de l'alliage sur la croissance et donc sur les propriétés anti-corrosion de ces nouvelles couches de conversion à base de chrome trivalent. C'est dans ce contexte que le lot 5 – Compréhension de l'influence de la métallurgie, a été inscrit dans le projet NEPAL. Ce lot, piloté par l'entreprise Constellium, a fait intervenir l'équipe MEMO du CIRIMAT au sein de laquelle cette thèse a été menée. La problématique liée à ce lot correspondait de ce fait à un besoin de comprendre l'impact de l'état microstructural de l'alliage d'aluminium 2024 sur la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent et plus particulièrement sur leurs propriétés anti-corrosion.

Pour répondre à cette problématique, dans un premier temps, les travaux de recherche ont visé à étudier l'influence des principaux éléments d'alliage de l'aluminium 2024, à savoir le cuivre et le magnésium, sur la structure et les propriétés des couches de conversion. Dans ce but, des microstructures dites modèles ont été générées en réalisant différents traitements thermiques sur une tôle à l'état métallurgique T3.

L'influence du magnésium a été étudiée en réalisant un traitement de remise en solution. Ce traitement permet, dans la pratique industrielle, de remettre le cuivre qui aurait précipité, lors des différentes étapes de mise en forme, en solution solide. Toutefois, lorsque le traitement est réalisé sous air, et donc en présence d'oxygène, une couche d'oxyde épaisse et enrichie en oxyde de magnésium croît à la surface des échantillons, menant à un appauvrissement de l'extrême surface métallique en cet élément d'alliage. La comparaison des résultats obtenus pour ce qui concerne

les couches de conversion formées sur un échantillon à l'état métallurgique T3, dont la surface n'est pas appauvrie en magnésium, et sur un échantillon qui a été remis en solution, comportant donc une surface appauvrie en magnésium, devait permettre d'accéder à l'influence de cet élément d'alliage. Dans le but de caractériser les surfaces des échantillons au cours du traitement de conversion, ces dernières ont été étudiées lors des étapes de pré-traitement, étapes de préparation des surfaces avant la croissance de la couche de conversion. Il en ressort que le magnésium, très réactif du fait de son potentiel standard très négatif, est en très grande partie consommé lors de ces étapes de préparation. Ainsi, tous les échantillons possèdent une même teneur en magnésium à la suite des étapes de pré-traitement, gommant les effets de la remise en solution. Les échantillons étant identiques au niveau de la microstructure en volume et de la chimie de surface après les étapes de pré-traitement, les couches de conversion s'y développent donc de façon identique et se caractérisent par une structure et des propriétés anti-corrosion similaires. Dans les conditions de l'étude réalisée ici, il n'a donc pas été possible d'accéder à l'influence du magnésium sur la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent.

Le second élément d'alliage à avoir été étudié est le cuivre, élément responsable du durcissement structural des alliages d'aluminium de la série 2000. L'idée a été cette fois de modifier la microstructure dans le volume des échantillons par différents traitements de revenu favorisant la précipitation de la phase durcissante riche en cuivre et donc l'appauvrissement de la solution solide d'aluminium en cet élément. Cette précipitation permet donc de modifier la composition de la matrice et, par la même, son potentiel électrochimique, ce qui impacte directement la réactivité des échantillons revenus dans les bains de pré-traitement. En effet, la précipitation de la phase riche en cuivre conduit à l'établissement de micro-couplages galvaniques entre cette dernière et la matrice. Ces couplages sont de plus en plus intenses lorsque la durée de revenu augmente, car la solution solide d'aluminium est de plus en plus appauvrie en cuivre, ce qui a pour effet d'augmenter la différence de potentiel entre la matrice et la phase durcissante. Ainsi, on observe une dissolution de plus en plus forte de la matrice d'aluminium et surtout une redéposition du cuivre en surface d'autant plus importante que la durée de revenu est longue. Ainsi, lorsque la durée du traitement thermique de durcissement structural augmente, la surface des échantillons se retrouve de plus en plus enrichie en cuivre à la suite des étapes de dégraissage et de décapage.

En faisant varier la durée de revenu, plusieurs microstructures ont été générées. Ces différentes microstructures permettent d'obtenir différentes teneurs en cuivre en surface des échantillons à la suite des étapes de pré-traitement. Le traitement de conversion est donc réalisé sur des échantillons dont le taux de cuivre en surface est différent, ce qui permet de remonter à

l'influence de cet élément d'alliage sur la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent. Comme la formation de la couche de conversion repose sur une élévation locale du pH, suite à la réduction des protons sur les surfaces cathodiques, l'augmentation du taux de cuivre en surface mène à la formation de couches plus épaisses mais qui protègent moins bien l'alliage contre la corrosion que dans le cas de couches plus fines développées sur des surfaces contenant moins de cuivre. Ce résultat s'explique par la formation de couches épaisses mais très hétérogènes sur les surfaces fortement enrichies en cuivre. Le cuivre est donc un facteur de premier ordre sur la croissance des couches de conversion à base de chrome trivalent. Il serait ainsi intéressant d'optimiser les différents bains de dégraissage et de décapage afin de diminuer la quantité de cuivre en surface des échantillons avant la croissance de la couche de conversion.

Finalement, les essais industriels préliminaires ont aussi indiqué des différences de résistance à la corrosion lorsque les épaisseurs des tôles changent. Deux tôles d'aluminium ont ainsi été étudiées lors de cette thèse, à savoir une tôle fine laminée à chaud puis à froid et une tôle épaisse laminée à chaud seulement. Les résultats obtenus pour ces deux tôles montrent que, quelle que soit l'épaisseur de la tôle, le cuivre est un facteur de premier ordre et qu'il faut minimiser sa teneur en surface après les pré-traitements pour obtenir les meilleures propriétés anti-corrosion des couches de conversion. Cependant, l'étude de la tôle de forte épaisseur de l'alliage d'aluminium 2024 a aussi permis de mettre en évidence de nouveaux facteurs microstructuraux à prendre en compte, en plus de la forme sous laquelle se trouve le cuivre dans l'alliage. En effet, une augmentation de la réactivité dans les bains de décapage a été observée pour la tôle épaisse par rapport à la tôle fine : ce résultat peut être relié à la présence de fortes contraintes résiduelles à l'intérieur des grains de la tôle épaisse qui ne sont pas recristallisés, contrairement à la tôle fine. Des niveaux de déformation plus élevés ont aussi été mis en évidence autour des particules intermétalliques grossières qui sont de grande taille dans la tôle épaisse, alors qu'elles sont fragmentées pour la tôle fine. Les analyses EBSD des champs de déformation induits par la présence de ces précipités grossiers sur les deux épaisseurs de tôle semblent mettre en évidence cette augmentation de la déformation locale et ainsi contribuer à expliquer l'augmentation de la réactivité de la tôle épaisse. En effet, l'hétérogénéité des champs de déformation dans la matrice est associée à des variations de réactivité électrochimique locale ; ainsi, l'amplitude des couplages galvaniques entre les précipités grossiers et la matrice et entre la matrice proche de la particule et le reste du grain peut être différente d'une zone à l'autre et d'un échantillon à l'autre. Enfin, une très forte réactivité des interfaces (joints de grains et sous-joints de grains) lors des étapes de pré-traitement a été mise en évidence pour la tôle épaisse en relation avec une plus forte densité de précipités intergranulaires : les processus de dissolution aux joints

de grains et sous-joins de grains semblent également impacter très fortement la structure de la couche de conversion et ses propriétés anti-corrosion.

Pour finir, on notera que, dans le projet NEPAL, de nouvelles couches de conversion sans chrome ont aussi été développées. Elles n'ont pas été étudiées dans le cadre de cette thèse. Il serait donc intéressant de caractériser l'influence des facteurs microstructuraux mis en évidence dans ces travaux de thèse sur la croissance de ces nouvelles couches de conversion et donc sur leurs propriétés anti-corrosion. De plus, l'étude a ici été menée uniquement sur l'une des nuances d'alliages d'aluminium les plus utilisées dans le secteur aéronautique ; il est donc maintenant nécessaire de transposer ces travaux à de nouvelles nuances afin de vérifier si les facteurs microstructuraux identifiés précédemment sont là encore de premier ordre, ou alors s'ils sont spécifiques à l'alliage d'aluminium 2024. Il est en effet clair qu'en fonction de la teneur en cuivre dans les alliages, certains paramètres microstructuraux mis en évidence dans cette étude pourraient ne pas influencer la croissance de la couche de conversion à base de chrome trivalent pour d'autres alliages.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Elsevier, 2012.
- [2] L'aluminium, Techniques de l'ingénieur Techniques du bâtiment : Connaître les matériaux de la construction, base documentaire : TIE804DUO, 2005.
- [3] M. Colombié, Matériaux métalliques - 2ème édition, Dunod, 2008.
- [4] G. Murry, Aide-mémoire de métallurgie-2e éd.: Métaux-Alliages-Propriétés, Dunod, 2010.
- [5] T. Kelly, G. Matos, C. DiFrancesco, K. Porter, C. Berry, M. Crane, T. Goonan, J. Sznopce, Historical statistics for mineral and material commodities in the United States, in, US Geological Survey, 2005.
- [6] C. Vargel, Métallurgie de l'aluminium, Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux, 2010.
- [7] B. Chenal, Écrouissage d'alliages d'aluminium, Ed. Techniques Ingénieur, 1999.
- [8] Norme ASNA 3010, in: Alliage d'aluminium 2024-T3 - Tôles minces, 2011.
- [9] L. Heyvaert, Modélisation de la formation des structures et des microporosités durant la solidification d'alliages d'aluminium, in, Université de Lorraine, 2015.
- [10] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. McKenzie, G.L. Zender, Local dissolution phenomena associated with S phase (Al<sub>2</sub>CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3, Journal of the Electrochemical Society, 144, 1997, pp. 2621-2628.
- [11] G.S. Chen, M. Gao, R.P. Wei, Microconstituent-induced pitting corrosion in aluminum alloy 2024-T3, Corrosion, 52, 1996, pp. 8-15.
- [12] A.E. Hughes, R. Parvizi, M. Forsyth, Microstructure and corrosion of AA2024, Corrosion Reviews, 33, 2015, pp. 1-30.
- [13] A. Boag, A.E. Hughes, A.M. Glenn, T.H. Muster, D. McCulloch, Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles, Corrosion Science, 53, 2011, pp. 17-26.
- [14] A. Boag, A.E. Hughes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M. Glenn, T.H. Muster, How complex is the microstructure of AA2024-T3?, Corrosion Science, 51, 2009, pp. 1565-1568.
- [15] A.E. Hughes, C. MacRae, N. Wilson, A. Torpy, T.H. Muster, A.M. Glenn, Sheet AA2024-T3: a new investigation of microstructure and composition, Surface and interface analysis, 42, 2010, pp. 334-338.
- [16] M. Gao, C.R. Feng, R.P. Wei, An analytical electron microscopy study of constituent particles in commercial 7075-T6 and 2024-T3 alloys, Metallurgical and materials transactions A, 29, 1998, pp. 1145-1151.

- 
- [17] P. Campestrini, E.P.M. van Westing, H.W. van Rooijen, J.H.W. de Wit, Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique, *Corrosion Science*, 42, 2000, pp. 1853-1861.
  - [18] J.A. DeRose, T. Suter, A. Bałkowiec, J. Michalski, K.J. Kurzydłowski, P. Schmutz, Localised corrosion initiation and microstructural characterisation of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio, *Corrosion Science*, 55, 2012, pp. 313-325.
  - [19] J. Philibert, A. Vignes, Y. Brechet, P. Combrade, *Métallurgie*, 1998.
  - [20] R. Develay, Traitements thermiques des alliages d'aluminium, *Techniques de l'ingénieur Traitements thermiques des aciers, des alliages et des fontes*, base documentaire : TIB364DUO, 2011.
  - [21] E.A. Starke, J.T. Staley, Application of modern aluminum alloys to aircraft, *Progress in Aerospace Sciences*, 32, 1996, pp. 131-172.
  - [22] S.C. Wang, M.J. Starink, Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al-Cu-Mg-(Li) based alloys, *International Materials Reviews*, 50, 2005, pp. 193-215.
  - [23] P. Poupeau, Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires, *Techniques de l'Ingénieur*, 1000, 1987.
  - [24] D.A. Porter, K.E. Easterling, M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, CRC press, 2009.
  - [25] Y.A. Bagaryatsky, Structural changes on aging Al-Cu-Mg alloys, in: *Dokl Akad SSSR*, 1952, pp. 397-559.
  - [26] L.F. Mondolfo, Aluminum-Copper-Magnesium system, in: *Aluminum alloys: structure and properties*, Elsevier, 2013, pp. 497-505.
  - [27] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, Asm Intl, 1995.
  - [28] C.K.S. Moy, M. Weiss, J. Xia, G. Sha, S.P. Ringer, G. Ranzi, Influence of heat treatment on the microstructure, texture and formability of 2024 aluminium alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 552, 2012, pp. 48-60.
  - [29] G. Sha, R.K.W. Marceau, X. Gao, B.C. Muddle, S.P. Ringer, Nanostructure of aluminium alloy 2024: Segregation, clustering and precipitation processes, *Acta Materialia*, 59, 2011, pp. 1659-1670.
  - [30] Y.C. Lin, Y.C. Xia, Y.Q. Jiang, H.M. Zhou, L.T. Li, Precipitation hardening of 2024-T3 aluminum alloy during creep aging, *Materials Science and Engineering: A*, 565, 2013, pp. 420-429.
-



- 
- [31] S.P. Ringer, T. Sakurai, I.J. Polmear, Origins of hardening in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys, *Acta Materialia*, 45, 1997, pp. 3731-3744.
  - [32] S.C. Wang, M.J. Starink, N. Gao, Precipitation hardening in Al-Cu-Mg alloys revisited, *Scripta Materialia*, 54, 2006, pp. 287-291.
  - [33] H. Perlitz, A. Westgren, *Arkiv Kemi Mineral*, in, Geol, 1943.
  - [34] B. Dubost, P. Sainfort, Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, *Techniques de l'ingénieur Méthodes de caractérisation et d'analyse des métaux et alliages*, base documentaire : TIB532DUO, 1991.
  - [35] W. Zhang, G.S. Frankel, Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, pp. 1193-1210.
  - [36] S.C. Wang, M.J. Starink, Two types of S phase precipitates in Al-Cu-Mg alloys, *Acta Materialia*, 55, 2007, pp. 933-941.
  - [37] A.K. Gupta, P. Gaunt, M.C. Chaturvedi, The crystallography and morphology of the S'-phase precipitate in an Al (CuMg) alloy, *Philosophical Magazine A*, 55, 1987, pp. 375-387.
  - [38] T.J. Bastow, A.J. Hill, Guinier-preston and guinier-preston-bagaryatsky zone reversion in Al-Cu-Mg alloys studied by NMR, in: *Materials science forum*, Trans Tech Publ, 2006, pp. 1385-1390.
  - [39] A.K. Jena, A.K. Gupta, M.C. Chaturvedi, A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al-1.53 wt% Cu-0.79 wt% Mg alloy, *Acta Metallurgica*, 37, 1989, pp. 885-895.
  - [40] R. Develay, Influence des conditions de travail a chaud sur les caracteristiques de l'alliage A-U4SG, *Revue de l'Aluminium*, 1959.
  - [41] M. Reboul, Corrosion des alliages d'aluminium, *Techniques de l'ingénieur Matériaux : résistance à la corrosion et au vieillissement*, base documentaire : TIB373DUO, 2005.
  - [42] R. Develay, Aluminium et alliages d'aluminium corroyés : propriétés métalliques, *Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux*, base documentaire : TIB357DUO, 1992.
  - [43] T. Kobayashi, Strength and fracture of aluminum alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 280, 2000, pp. 8-16.
  - [44] J.B. Leblond, Rupture fragile et rupture ductile, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy*, 326, 1998, pp. 243-250.
-

- 
- [45] M. Trillat, Analyse limite: application à la rupture ductile des matériaux poreux, in, Université Savoie Mont Blanc, 2005.
  - [46] T.S. Srivatsan, S. Vasudevan, L. Park, The tensile deformation and fracture behavior of friction stir welded aluminum alloy 2024, *Materials Science and Engineering: A*, 466, 2007, pp. 235-245.
  - [47] F. Bron, J. Besson, A. Pineau, Ductile rupture in thin sheets of two grades of 2024 aluminum alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 380, 2004, pp. 356-364.
  - [48] AFNOR, Norme NF EN 485-2, in: Aluminium et alliages d'aluminium - Tôles, bandes et tôles épaisses - Partie 2 : caractéristiques mécaniques, 2013.
  - [49] M.J. Yin, J.H. Chen, S.B. Wang, Z.R. Liu, L.M. Cha, S.Y. Duan, C.L. Wu, Anisotropic and temperature-dependent growth mechanism of S-phase precipitates in Al-Cu-Mg alloy in relation with GPB zones, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 26, 2016, pp. 1-11.
  - [50] A. Association, Aluminum: properties and physical metallurgy, ASM International, 1984.
  - [51] Y.F. Song, X.F. Ding, L.R. Xiao, X.J. Zhao, Z.Y. Cai, L. Guo, Y.W. Li, Z.Z. Zheng, Effects of two-stage aging on the dimensional stability of Al-Cu-Mg alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 2017, pp. 508-514.
  - [52] M. Karlik, Contribution à l'étude des zones de Guinier-Preston planaires par microscopie électronique à résolution atomique, in, 1994.
  - [53] T. Dorin, Strengthening mechanisms associated to anisotropic precipitates in an Al-Li-Cu alloy of third generation, in, Université de Grenoble, 2013.
  - [54] A. Deschamps, Influence de la prédéformation et des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des alliages Al-Zn-Mg-Cu, in, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 1997.
  - [55] M. Pourbaix, Lectures on electrochemical corrosion, Springer Science & Business Media, 2012.
  - [56] B. Baroux, La corrosion des métaux : Passivité et corrosion localisée, Dunod, 2014.
  - [57] R.E. Bedworth, N.B. Pilling, The oxidation of metals at high temperatures, *J Inst Met*, 29, 1923, pp. 529-582.
  - [58] S.D. Cramer, B.S. Covino, Corrosion: fundamentals, testing and protection, ASM international, 2003.
  - [59] E. Sutter, Corrosion atmosphérique, Techniques de l'ingénieur Corrosion et vieillissement: phénomènes et mécanismes, base documentaire : TIB371DUO, 2016.
-

- 
- [60] C. Vargel, Corrosion of aluminium, Elsevier, 2004.
- [61] C. Augustin, Prédiction des cinétiques de propagation de défauts de corrosion affectant les structures en alliage d'aluminium 2024, in, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [62] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion, Journal of the Electrochemical Society, 152, 2005, pp. B140-B151.
- [63] T. Hashimoto, X. Zhang, X. Zhou, P. Skeldon, S.J. Haigh, G.E. Thompson, Investigation of dealloying of S phase (Al<sub>2</sub>CuMg) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging, Corrosion Science, 103, 2016, pp. 157-164.
- [64] M.B. Vukmirovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3, Journal of the Electrochemical Society, 149, 2002, pp. B428-B439.
- [65] R.P. Wei, C.M. Liao, M. Gao, A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys, Metallurgical and materials transactions A, 29, 1998, pp. 1153-1160.
- [66] V. Guillaumin, G. Mankowski, Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media, Corrosion Science, 41, 1998, pp. 421-438.
- [67] M. Shao, Y. Fu, R. Hu, C. Lin, A study on pitting corrosion of aluminum alloy 2024-T3 by scanning microreference electrode technique, Materials Science and Engineering: A, 344, 2003, pp. 323-327.
- [68] L. Lacroix, Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) et des alliages modèles, in, INPT, 2008.
- [69] H. Böhni, Breakdown of passivity and localized corrosion processes, Langmuir, 3, 1987, pp. 924-930.
- [70] G.S. Frankel, Pitting corrosion of metals a review of the critical factors, Journal of the Electrochemical Society, 145, 1998, pp. 2186-2198.
- [71] K. Sasaki, G.T. Burstein, The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential, Corrosion Science, 38, 1996, pp. 2111-2120.
- [72] T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell, The relationships between anodic passivity, brightening and pitting, Corrosion Science, 5, 1965, pp. 279-289.
- [73] U.R. Evans, The passivity of metals. Part I. The isolation of the protective film, Journal of the Chemical Society (Resumed), 1927, pp. 1020-1040.
-

- 
- [74] M. Urquidi, D.D. Macdonald, Solute-Vacancy Interaction Model and the Effect of Minor Alloying Elements on the Initiation of Pitting Corrosion, *Journal of the Electrochemical Society*, 132, 1985, pp. 555-558.
- [75] D.D. Macdonald, Passivity: enabler of our metals based civilisation, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49, 2014, pp. 143-155.
- [76] C.B. Barger, R.B. Givens, Precursive blistering in the localized corrosion of aluminum, *Corrosion*, 36, 1980, pp. 618-625.
- [77] P.M. Natishan, E. McCafferty, The Mechanism of Blister Formation and Rupture in the Pitting of Ion-Implanted Aluminum, *Journal of the Electrochemical Society*, 136, 1989, pp. 53-58.
- [78] Z.A. Foroulis, M.J. Thubrikar, On the kinetics of the breakdown of passivity of preanodized aluminum by chloride ions, *Journal of the Electrochemical Society*, 122, 1975, pp. 1296-1301.
- [79] T.H. Nguyen, R.T. Foley, On the mechanism of pitting of aluminum, *Journal of the Electrochemical Society*, 126, 1979, pp. 1855-1860.
- [80] N.J. Laycock, R.C. Newman, Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials, *Corrosion Science*, 39, 1997, pp. 1771-1790.
- [81] R.B. Inturi, Z. Szklarska-Smialowska, Dependence of the pitting potential of Al alloys on solubility of alloying element oxides, *Corrosion Science*, 34, 1993, pp. 705-710.
- [82] M. Pourbaix, Thermodynamics and corrosion, *Corrosion Science*, 30, 1990, pp. 963-971.
- [83] J.R. Galvele, Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility, *Corrosion Science*, 47, 2005, pp. 3053-3067.
- [84] Z. Wang, P. Chen, H. Li, B. Fang, R. Song, Z. Zheng, The intergranular corrosion susceptibility of 2024 Al alloy during re-ageing after solution treating and cold-rolling, *Corrosion Science*, 114, 2017, pp. 156-168.
- [85] E.H. Hollingsworth, H.Y. Hunsicker, Metals handbook, in: Am. Soc. for Metals, Metals Park, OH, 1987, pp. 583-609.
- [86] M.L. de Bonfils-Lahovary, Endommagement en corrosion intergranulaire de l'alliage d'aluminium 2024: mécanismes et cinétiques de propagation, in, 2017.
- [87] S.J. Ketcham, F.H. Haynie, Electrochemical behavior of aluminum alloys susceptible to intergranular corrosion. I. effect of cooling rate on structure and electrochemical behavior in 2024 Aluminum alloy, *Corrosion*, 19, 1963, pp. 242t-246t.
-

- 
- [88] W. Zhang, G.S. Frankel, Localized corrosion growth kinetics in AA2024 alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, 2002, pp. B510-B519.
  - [89] N. Radutoiu, Influence des traitements thermiques sur le comportement en corrosion à l'échelle locale de l'alliage d'aluminium en AW 2024, in, 2013.
  - [90] J.R. Galvele, S.M. de De Micheli, Mechanism of intergranular corrosion of Al-Cu alloys, *Corrosion Science*, 10, 1970, pp. 795-807.
  - [91] J.P. Moran, R.J. Rioja, E.L. Colvin, Improvements in Corrosion Resistance Offered by Newer Generation Aluminum Alloys for Aerospace Applications, in: Nace international, 2007.
  - [92] V. Proton, J. Alexis, E. Andrieu, J. Delfosse, A. Deschamps, F. De Geuser, M.C. Lafont, C. Blanc, The influence of artificial ageing on the corrosion behaviour of a 2050 aluminium-copper-lithium alloy, *Corrosion Science*, 80, 2014, pp. 494-502.
  - [93] L. Oger, Corrosion sous contrainte et fragilisation par l'hydrogène d'alliages d'aluminium de la série 7xxx (Al-Zn-Mg): identification des paramètres microstructuraux critiques pilotant l'endommagement à l'échelle locale, in, 2017.
  - [94] N. Pauze, Fatigue corrosion dans le sens travers court de tôles d'aluminium 2024-T351 présentant des défauts de corrosion localisée, in, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2008.
  - [95] C. Blanc, A. Freulon, M.C. Lafont, Y. Kihn, G. Mankowski, Modelling the corrosion behaviour of Al<sub>2</sub>CuMg coarse particles in copper-rich aluminium alloys, *Corrosion Science*, 48, 2006, pp. 3838-3851.
  - [96] J.C. Calmon, J. Cenac, Laminage à froid des produits plats, Ed. Techniques Ingénieur, 1994.
  - [97] AA 2024-T3/T351 alloy sheet: The influence of grain size on crack propagation and fracture toughness behaviour, in: *AluReport*, pp. 12-13.
  - [98] Z. Huda, N.I. Taib, T. Zaharinie, Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 2009, pp. 515-517.
  - [99] C. Baret-Blanc, Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqures des alliages d'aluminium 2024 et 6056, in, Toulouse, INPT, 1997.
  - [100] G. Boisier, Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement: applications aux couches d'anodisation colmatées, in, INPT, 2008.
  - [101] C. Fares, M.A. Belouchrani, T. Boukharouba, Microstructure des couches anodiques développées sur l'alliage 2017A à différents états métallurgiques.
-

- 
- [102] W.J. Prieto Yespica, Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium, in, 2012.
  - [103] E. Bousquet, Durabilité des assemblages soudés stir welding (FSW): corrélation entre microstructure et sensibilité à la corrosion, in, Bordeaux 1, 2011.
  - [104] C. Larignon, Mécanismes d'endommagement par corrosion et vieillissement microstructural d'éléments de structure d'aéronef en alliage d'aluminium 2024-T351, in, INPT, 2011.
  - [105] B. Heying, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Structure Refinement of the S-Phase Precipitate  $MgCuAl_2$ , in: Zeitschrift für Naturforschung B, 2005, pp. 491.
  - [106] J. Zhang, Y.N. Huang, C. Mao, P. Peng, Structural, elastic and electronic properties of  $\theta$  ( $Al_2Cu$ ) and S ( $Al_2CuMg$ ) strengthening precipitates in Al-Cu-Mg series alloys: First-principles calculations, Solid State Communications, 152, 2012, pp. 2100-2104.
  - [107] J.G. Kaufman, Properties of aluminum alloys: tensile, creep, and fatigue data at high and low temperatures, ASM international, 1999.
  - [108] N.D. Alexopoulos, On the corrosion-induced mechanical degradation for different artificial aging conditions of 2024 aluminum alloy, Materials Science and Engineering: A, 520, 2009, pp. 40-48.
  - [109] J.R. Davis, Aluminum and aluminum alloys, ASM international, 1993.
  - [110] R.G. Buchheit, M.A. Martinez, L.P. Montes, Evidence for Cu Ion Formation by Dissolution and Dealloying the  $Al_2CuMg$  Intermetallic Compound in Rotating Ring-Disk Collection Experiments, Journal of the Electrochemical Society, 147, 2000, pp. 119-124.
  - [111] Y. Kim, R.G. Buchheit, A characterization of the inhibiting effect of Cu on metastable pitting in dilute Al-Cu solid solution alloys, Electrochimica Acta, 52, 2007, pp. 2437-2446.
  - [112] K.S. Ghosh, M.D. Hilal, B. Sagnik, Corrosion behavior of 2024 Al-Cu-Mg alloy of various tempers, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23, 2013, pp. 3215-3227.
  - [113] D.A. Little, M.A. Jakab, J.R. Scully, Effect of surface pretreatment on the underpaint corrosion of AA2024-T3 at various temperatures, Corrosion, 62, 2006, pp. 300-315.
  - [114] K.D. Ralston, N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, M. Weyland, B.C. Muddle, R.K.W. Marceau, Role of nanostructure in pitting of Al-Cu-Mg alloys, Electrochimica Acta, 55, 2010, pp. 7834-7842.
-

- 
- [115] N. Birbilis, M.K. Cavanaugh, L. Kovarik, R.G. Buchheit, Nano-scale dissolution phenomena in Al-Cu-Mg alloys, *Electrochemistry Communications*, 10, 2008, pp. 32-37.
  - [116] F. Balle, S. Huxhold, S. Emrich, G. Wagner, M. Kopnarski, D. Eifler, Influence of Heat Treatments on the Mechanical Properties of Ultrasonic Welded AA 2024/CF-PA66-Joints, *Advanced Engineering Materials*, 15, 2013, pp. 837-845.
  - [117] T.H. Muster, A.E. Hughes, G.E. Thompson, *Copper Distributions in Aluminum Alloys*, Nova Science Pub Incorporated, 2009.
  - [118] H. Ebel, M.F. Ebel, J. Wernisch, J. Pingitzer, Magnesium enrichment on the surface of aluminium foils, *Surface and interface analysis*, 12, 1988, pp. 228-229.
  - [119] C.E. Moffitt, D.M. Wieliczka, H.K. Yasuda, An XPS study of the elemental enrichment on aluminum alloy surfaces from chemical cleaning, *Surface and Coatings Technology*, 137, 2001, pp. 188-196.
  - [120] M. Textor, M. Amstutz, Surface analysis of thin films and interfaces in commercial aluminium products, *Analytica chimica acta*, 297, 1994, pp. 15-26.
  - [121] J. Tardelli, Etude du comportement électrochimique des phases intermétalliques des alliages d'aluminium 2214-T6 et 7050-T74: approche multi-échelle de matériaux polyphasés, in, *Thèse de l'Université de Lorraine*, p 24, 2012.
  - [122] R. Lévêque, *Traitements et revêtements de surface des métaux*, Dunod, 2013.
  - [123] P.A. Jacquet, Electrolytic and chemical polishing, *Metallurgical Reviews*, 1, 1956, pp. 157-238.
  - [124] S.V. Kagwade, C.R. Clayton, D. Chidambaram, G.P. Halada, Photochemical breakdown of acetone on copper, *Electrochimica Acta*, 46, 2001, pp. 2337-2342.
  - [125] D. Chidambaram, G.P. Halada, Infrared microspectroscopic studies on the pitting of AA2024-T3 induced by acetone degreasing, *Surface and interface analysis*, 31, 2001, pp. 1056-1059.
  - [126] S.V. Kagwade, C.R. Clayton, D. Chidambaram, M.L. Du, F.P. Chiang, The influence of acetone degreasing on the corrosion behavior of AA2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2000, pp. 4125-4130.
  - [127] W.J. Fullen, J. Deheck, *Aluminum Surface Finishing Corrosion Causes and Troubleshooting*, NASF Surface Finishing White Papers., 79, 2014, pp. 1-15.
  - [128] Q.A. Acton, *Sodium Compounds - Advances in Research and Application*, Patent issued for instrument for cleaning on aluminium workpiece, ScholarlyEditions, 2013.
-



- 
- [129] A.I. Onuchukwu, Corrosion inhibition of aluminum in alkaline medium. I: influence of hard bases, *Materials Chemistry and Physics*, 20, 1988, pp. 323-332.
  - [130] M. Shahzad, Influence de la rugosité et des traitements d'anodisation sur la tenue en fatigue des alliages d'aluminium aéronautiques 2214 et 7050, in, 2011.
  - [131] K. Giffard, Etude des mécanismes de colmatage de films anodiques sur alliage d'aluminium aéronautique 2024, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.
  - [132] A.E. Hughes, G. Theodossiou, S. Elliott, T.G. Harvey, P.R. Miller, J.D. Gorman, P.J.K. Paterson, Study of deoxidation of 2024-T3 with various acids, *Materials science and technology*, 17, 2001, pp. 1642-1652.
  - [133] S.J. Ma, P. Luo, H.H. Zhou, C.P. Fu, Y.F. Kuang, Preparation of anodic films on 2024 aluminum alloy in boric acid-containing mixed electrolyte, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18, 2008, pp. 825-830.
  - [134] MECAPROTEC Industries, Rapport interne : Effet du décapage alcalin, in.
  - [135] A.E. Hughes, T.G. Harvey, T. Nikpour, T.H. Muster, S.G. Hardin, Non-chromate deoxidation of AA2024-T3 using Fe (III)-HF-HNO<sub>3</sub>, *Surface and interface analysis*, 37, 2005, pp. 15-23.
  - [136] J. Qi, B. Zhang, Z. Wang, Y. Li, P. Skeldon, G.E. Thompson, Effect of an Fe (II)-modified trivalent chromium conversion process on Cr (VI) formation during coating of AA 2024 alloy, *Electrochemistry Communications*, 92, 2018, pp. 1-4.
  - [137] J. Qi, B. Zhang, Z. Wang, Y. Wen, G.E. Thompson, Raman investigation of an Fe (II)-containing solution influencing chromium chemistry in a thin film on aluminium, *Materials Letters*, 228, 2018, pp. 46-48.
  - [138] M. Ely, Conversion chimique des surfaces d'alliages d'aluminium sans chrome hexavalent, in, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.
  - [139] T.G. Harvey, A.E. Hughes, S.G. Hardin, T. Nikpour, S.K. Toh, A. Boag, D. McCulloch, M. Horne, Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate-nitric acid (20–60° C), *Applied Surface Science*, 254, 2008, pp. 3562-3575.
  - [140] Z. Feng, Y. Liu, T. Hashimoto, G.E. Thompson, X. Zhou, P. Skeldon, Influence of surface pretreatments on the corrosion protection of sol-gel coated AA2024-T3 aluminium alloy, *Surface and interface analysis*, 45, 2013, pp. 1452-1456.
  - [141] K.J.H. Nelson, A.E. Hughes, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, L. Wilson, M. Henderson, Characterisation of aluminium alloys after HNO<sub>3</sub>/HF-NaOH-HNO<sub>3</sub>/HF pretreatment, *Materials science and technology*, 17, 2001, pp. 1211-1221.
-



- 
- [142] R. Viroulaud, Protection contre la corrosion des alliages d'aluminium par la conversion TCP: influence de la chimie de surface, in, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2016.
  - [143] L. Li, A.L. Desouza, G.M. Swain, Effect of deoxidation pretreatment on the corrosion inhibition provided by a trivalent chromium process (TCP) conversion coating on AA2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, 161, 2014, pp. C246-C253.
  - [144] S.K. Toh, A.E. Hughes, D.G. McCulloch, J. DuPlessis, A. Stonham, Characterization of non-Cr-based deoxidizers on Al alloy 7475-T7651, *Surface and interface analysis*, 36, 2004, pp. 1523-1532.
  - [145] O. Lunder, J.C. Walmsley, P. Mack, K. Nisancioglu, Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium, *Corrosion Science*, 47, 2005, pp. 1604-1624.
  - [146] C.E. Caicedo-Martinez, E.V. Koroleva, G.E. Thompson, P. Skeldon, K. Shimizu, H. Habazaki, G. Hoellrigl, Surface nanotextures on aluminium, *Surface and interface analysis*, 34, 2002, pp. 405-408.
  - [147] A. de Frutos, M.A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G.E. Thompson, J. de Damborenea, A. Conde, Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys, *Surface and Coatings Technology*, 202, 2008, pp. 3797-3807.
  - [148] A.E. Hughes, K.J.H. Nelson, P.R. Miller, Desmutting of aluminium alloy 2024-T3 using rare earth electrolyte, *Materials science and technology*, 15, 1999, pp. 1124-1132.
  - [149] J. Vander Kloet, A.W. Hassel, M. Stratmann, Effect of pretreatment on the intermetallics in aluminum alloy 2024-T3, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 219, 2005, pp. 1505-1518.
  - [150] M.A. Jakab, D.A. Little, J.R. Scully, Experimental and modeling studies of the oxygen reduction reaction on AA2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 2005, pp. B311-B320.
  - [151] H.H. Strehblow, C.M. Melliar-Smith, W.M. Augustyniak, Examination of Aluminum-Copper Films during the Galvanostatic Formation of Anodic Oxide II. Rutherford Backscattering and Depth Profiling, *Journal of the Electrochemical Society*, 125, 1978, pp. 915-919.
  - [152] Y. Liu, F. Colin, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, H. Habazaki, K. Shimizu, Enrichment factors for copper in aluminium alloys following chemical and electrochemical surface treatments, *Corrosion Science*, 45, 2003, pp. 1539-1544.
  - [153] Y. Liu, M.A. Arenas, A. De Frutos, J. De Damborenea, A. Conde, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, Influence of nitric acid pre-treatment on Al-Cu alloys, *Electrochimica Acta*, 53, 2008, pp. 4454-4460.
-

- 
- [154] A.J. Davenport, B. Liu, Copper accumulation during cleaning of Al-Cu alloys, in: *Proceeding of Electrochemical Society*, 2001, pp. 41-46.
  - [155] O. Gharbi, In-situ investigation of elemental corrosion reactions during the surface treatment of Al-Cu and Al-Cu-Li alloys, in, *Université Pierre et Marie Curie-Paris VI*, 2016.
  - [156] J.C. Vickerman, I.S. Gilmore, *Surface analysis: the principal techniques*, John Wiley & Sons, 2011.
  - [157] Z. Khawaja, *Analyse des états de surface en science des matériaux: caractérisation multi-échelles par ondelette et détermination de l'anisotropie des surfaces*, in, *Université de Technologie de Compiègne*, 2014.
  - [158] P. Marcus, C. Hinnen, I. Olefjord, Determination of attenuation lengths of photoelectrons in aluminium and aluminium oxide by angle-dependent x-ray photoelectron spectroscopy, *Surface and interface analysis*, 20, 1993, pp. 923-929.
  - [159] C. Gadois, J. Światowska, S. Zanna, P. Marcus, Influence of titanium surface treatment on adsorption of primary amines, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 2013, pp. 1297-1307.
  - [160] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, P. Lehuédé, *Spectrométrie de masse d'ions secondaires: SIMS et ToF-SIMS-Procédures d'analyse et performances*, *Techniques de l'Ingénieur*, 2015.
  - [161] N. McIntyre, M.J. Graham, *Studies of metal corrosion and oxidation phenomenon using secondary ion mass spectroscopy in corrosion research*, 2005.
  - [162] H. Li, A. Belkind, F. Jansen, Z. Orban, An in situ XPS study of oxygen plasma cleaning of aluminum surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 92, 1997, pp. 171-177.
  - [163] K. Domen, T.J. Chuang, Laser induced photodissociation and desorption. I. CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> adsorbed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *The Journal of Chemical Physics*, 90, 1989, pp. 3318-3331.
  - [164] A.E. Hughes, R.J. Taylor, K.J.H. Nelson, B.R.W. Hinton, L. Wilson, Characterisation of surface preparation of 2024 aluminium alloy for conversion coating, *Materials science and technology*, 12, 1996, pp. 928-936.
  - [165] S.J. Splinter, N.S. McIntyre, W.N. Lennard, K. Griffiths, G. Palumbo, An AES and XPS study of the initial oxidation of polycrystalline magnesium with water vapour at room temperature, *Surface Science*, 292, 1993, pp. 130-144.
  - [166] N.S. McIntyre, C. Chen, Role of impurities on Mg surfaces under ambient exposure conditions, *Corrosion Science*, 40, 1998, pp. 1697-1709.
  - [167] X. Verdalet-Guardiola, J.P. Bonino, S. Duluard, B. Fori, C. Blanc, Influence of the alloy microstructure and surface state on the protective properties of trivalent
-

- chromium coatings grown on a 2024 aluminium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 344, 2018, pp. 276-287.
- [168] R. Viroulaud, J. Światowska, A. Seyeux, S. Zanna, J. Tardelli, P. Marcus, Influence of surface pretreatments on the quality of trivalent chromium process coatings on aluminum alloy, *Applied Surface Science*, 423, 2017, pp. 927-938.
- [169] R. Viroulaud, J. Tardelli, Les solution de conversion chimique CrIII/ZrIV : influence de la préparation de surface, *Traitements & Matériaux* 444, 2017.
- [170] M. Guérin, Comportement en corrosion d'un alliage d'aluminium cuivre-lithium AW2050: couplage environnement, microstructure, et état de contrainte du matériau, in, 2014.
- [171] H. Weiland, A. Rollett, W. Cassada, 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA 13): Conference Proceedings - Influence of Crystallographic Orientation on Corrosion Behavior of 5N Purity Aluminum, Springer International Publishing, 2017.
- [172] C. Ornek, D.L. Engelberg, Correlative EBSD and SKPFM characterisation of microstructure development to assist determination of corrosion propensity in grade 2205 duplex stainless steel, *Journal of materials science*, 51, 2016, pp. 1931-1948.
- [173] R. Parvizi, A.E. Hughes, M.Y. Tan, R.K.W. Marceau, M. Forsyth, P. Cizek, A.M. Glenn, Probing corrosion initiation at interfacial nanostructures of AA2024-T3, *Corrosion Science*, 116, 2017, pp. 98-109.
- [174] F. Moulinier, Combien coûte la corrosion?, *Techniques Sciences Méthodes*, 2010, pp. 26-38.
- [175] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
- [176] G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer, Corrosion cost and preventive strategies in the United States, in, 2002.
- [177] F. Balbaud, C. Desgranges, C. Duhamel, Corrosion et protection des matériaux à haute température, Presses des Mines, 2011.
- [178] A.E. Hughes, G.E. Thompson, J.M.C. Mol, N. Birbilis, S.J. Garcia, X. Zhou, High strength Al-alloys: microstructure, corrosion and principles of protection, INTECH Open Access Publisher, 2011.
- [179] M. Dupeux, Aide-mémoire de science des matériaux - 3e éd, Dunod, 2013.
- [180] J.M. Cuntz, Les traitements de conversion chimique des alliages d'aluminium, CETIM, Centre technique des industries mécaniques, 2004.

- 
- [181] Department of Defense - USA - Defence Standardization Program, Norme MIL-DTL-81706B, in: Chemical conversion materials for coating aluminum and aluminum alloys, 2004.
  - [182] Y. Bary, Conversion chimique des surfaces de l'aluminium et ses alliages, La Pratique des Industries Mécaniques, 49, 1966, pp. 86-87.
  - [183] D. Chidambaram, C.R. Clayton, G.P. Halada, The role of hexafluorozirconate in the formation of chromate conversion coatings on aluminum alloys, *Electrochimica Acta*, 51, 2006, pp. 2862-2871.
  - [184] J. Qi, Trivalent chromium conversion coatings on Al and Al-Cu alloys, in, University of Manchester, 2015.
  - [185] M.F. Abd Rabbo, J.A. Richardson, G.C. Wood, A study of conversion coating development on aluminium in chromate/fluoride solutions using secondary ion mass spectrometry, *Corrosion Science*, 18, 1978, pp. 117-123.
  - [186] H.A. Katzman, G.M. Malouf, R. Bauer, G.W. Stupian, Corrosion-protective chromate coatings on aluminum, *Applications of Surface Science*, 2, 1979, pp. 416-432.
  - [187] J.A. Treverton, N.C. Davies, An XPS study of chromate pretreatment of aluminium, *Metals Technology*, 4, 1977, pp. 480-489.
  - [188] K. Shimizu, G.M. Brown, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, The role of electron tunnelling in the development of chemical conversion coatings on high purity aluminium, *Corrosion Science*, 34, 1993, pp. 1853-1857.
  - [189] G.M. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, The development of chemical conversion coatings on aluminium, *Corrosion Science*, 35, 1993, pp. 253-256.
  - [190] J.T. Qi, T. Hashimoto, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium, *Surface and Coatings Technology*, 280, 2015, pp. 317-329.
  - [191] P. Campestrini, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminium alloy: Part I: Nucleation and growth, *Electrochimica Acta*, 46, 2001, pp. 2553-2571.
  - [192] A.E. Hughes, R.J. Taylor, B.R.W. Hinton, Chromate conversion coatings on 2024 Al alloy, *Surface and interface analysis*, 25, 1997, pp. 223-234.
  - [193] M. Jaime Vasquez, G.P. Halada, C.R. Clayton, J.P. Longtin, On the nature of the chromate conversion coating formed on intermetallic constituents of AA2024-T3, *Surface and interface analysis*, 33, 2002, pp. 607-616.
-

- 
- [194] L. Xia, R.L. McCreery, Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1998, pp. 3083-3089.
  - [195] J.R. Waldrop, M.W. Kendig, Nucleation of Chromate Conversion Coating on Aluminum 2024-T3 Investigated by Atomic Force Microscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1998, pp. L11-L13.
  - [196] L. Xia, R.L. McCreery, Structure and function of ferricyanide in the formation of chromate conversion coatings on aluminum aircraft alloy, *Journal of the Electrochemical Society*, 146, 1999, pp. 3696-3701.
  - [197] J.A. Treverton, N.C. Davies, XPS studies of a ferricyanide accelerated chromate paint pretreatment film on an aluminium surface, *Surface and interface analysis*, 3, 1981, pp. 194-200.
  - [198] C. Marikkannu, P.B. Srinivasan, S. Sathiyarayanan, K. Balakrishnan, Evaluation of chromate films by electrochemical impedance spectroscopy, *Transactions of the IMF*, 73, 1995, pp. 34-36.
  - [199] F.W. Lytle, R.B. Gregor, G.L. Bibbins, K.Y. Blohowiak, R.E. Smith, G.D. Tuss, An investigation of the structure and chemistry of a chromium-conversion surface layer on aluminum, *Corrosion Science*, 37, 1995, pp. 349-369.
  - [200] W. Zhang, B. Hurley, R.G. Buchheit, Characterization of chromate conversion coating formation and breakdown using electrode arrays, *Journal of the Electrochemical Society*, 149, 2002, pp. B357-B365.
  - [201] W.E. Pocock, A Survey of Chromate Treatment, *Metal Finishing*, 52, 1954, pp. 12-48.
  - [202] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison, J. Waldrop, Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys, *Surface and Coatings Technology*, 140, 2001, pp. 58-66.
  - [203] J. Zhao, G. Frankel, R.L. McCreery, Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1998, pp. 2258-2264.
  - [204] J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery, G.S. Frankel, Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3, *Surface and Coatings Technology*, 140, 2001, pp. 51-57.
  - [205] X. Zhang, C. van den Bos, W.G. Sloof, A. Hovestad, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc, *Surface and Coatings Technology*, 199, 2005, pp. 92-104.
-

- 
- [206] C. Matzdorf, M. Kane, J. Green, Corrosion resistant coatings for aluminum and aluminum alloys, in, United States, NAVY CHIEF OF NAVAL RESEARCH THE, Secretary of US Secretary of Navy 2002.
  - [207] W.K. Chen, C.Y. Bai, C.M. Liu, C.S. Lin, M.D. Ger, The effect of chromic sulfate concentration and immersion time on the structures and anticorrosive performance of the Cr (III) conversion coatings on aluminum alloys, *Applied Surface Science*, 256, 2010, pp. 4924-4929.
  - [208] M.W. Kendig, R.G. Buchheit, Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings, *Corrosion*, 59, 2003, pp. 379-400.
  - [209] X. Dong, P. Wang, S. Argekar, D.W. Schaefer, Structure and composition of trivalent chromium process (TCP) films on Al alloy, *Langmuir*, 26, 2010, pp. 10833-10841.
  - [210] S. Dardona, M. Jaworowski, In situ spectroscopic ellipsometry studies of trivalent chromium coating on aluminum, *Applied Physics Letters*, 97, 2010, pp. 181908.
  - [211] Y. Guo, G.S. Frankel, Characterization of trivalent chromium process coating on AA2024-T3, *Surface and Coatings Technology*, 206, 2012, pp. 3895-3902.
  - [212] L. Li, A.L. Desouza, G.M. Swain, In situ pH measurement during the formation of conversion coatings on an aluminum alloy (AA2024), *Analyst*, 138, 2013, pp. 4398-4402.
  - [213] J. Qi, A. Němcová, J.R. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy, *Thin Solid Films*, 616, 2016, pp. 270-278.
  - [214] J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. De Wit, J.M.C. Mol, H. Terryn, Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 236, 2013, pp. 284-289.
  - [215] F. Andreatta, A. Turco, I. De Graeve, H. Terryn, J.H.W. De Wit, L. Fedrizzi, SKPFM and SEM study of the deposition mechanism of Zr/Ti based pre-treatment on AA6016 aluminum alloy, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2007, pp. 7668-7685.
  - [216] L. Li, Corrosion protection provided by trivalent chromium process conversion coatings on aluminum alloys, in, Michigan State University, 2013.
  - [217] G.M. Brown, K. Kobayashi, Nucleation and growth of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA 2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 2001, pp. B457-B466.
  - [218] C.A. Munson, G.M. Swain, Structure and chemical composition of different variants of a commercial trivalent chromium process (TCP) coating on aluminum alloy 7075-T6, *Surface and Coatings Technology*, 315, 2017, pp. 150-162.
-

- 
- [219] J. Qi, T. Hashimoto, J. Walton, X. Zhou, P. Skeldon, G.E. Thompson, Formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024-T351 alloy, *Journal of the Electrochemical Society*, 163, 2016, pp. C25-C35.
  - [220] L. Li, K.P. Doran, G.M. Swain, Electrochemical characterization of trivalent chromium process (TCP) coatings on aluminum alloys 6061 and 7075, *Journal of the Electrochemical Society*, 160, 2013, pp. C396-C401.
  - [221] G.M. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, The morphology, structure and mechanism of growth of chemical conversion coatings on aluminium, *Corrosion Science*, 33, 1992, pp. 1371-1385.
  - [222] G.M. Brown, K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, G.C. Wood, The growth of chromate conversion coatings on high purity aluminium, *Corrosion Science*, 34, 1993, pp. 1045-1054.
  - [223] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. de Wit, Formation of a cerium-based conversion coating on AA2024: relationship with the microstructure, *Surface and Coatings Technology*, 176, 2004, pp. 365-381.
  - [224] P. Campestrini, H. Terryn, J. Vereecken, J.H.W. De Wit, Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys II: Effect of the Microstructure, *Journal of the Electrochemical Society*, 151, 2004, pp. B359-B369.
  - [225] L. Li, G.P. Swain, A. Howell, D. Woodbury, G.M. Swain, The formation, structure, electrochemical properties and stability of trivalent chrome process (TCP) coatings on AA2024, *Journal of the Electrochemical Society*, 158, 2011, pp. C274-C283.
  - [226] G.S. Frankel, R.G. Buchheit, M. Jaworowski, G.M. Swain, Scientific Understanding of Non-Chromated Corrosion Inhibitors Function, in, OHIO STATE UNIV COLUMBUS, 2013.
  - [227] M. Ely, J. Światowska, A. Seyeux, S. Zanna, P. Marcus, Role of Post-Treatment in Improved Corrosion Behavior of Trivalent Chromium Protection (TCP) Coating Deposited on Aluminum Alloy 2024-T3, *Journal of the Electrochemical Society*, 164, 2017, pp. C276-C284.
  - [228] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G.S. Ferreira, Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, pp. 5515-5528.
  - [229] M. Bethencourt, F.J. Botana, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A. Rodriguez-Chacon, Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review, *Corrosion Science*, 40, 1998, pp. 1803-1819.
  - [230] L. Li, D.Y. Kim, G.M. Swain, Transient formation of chromate in trivalent chromium process (TCP) coatings on AA2024 as probed by Raman spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, 159, 2012, pp. C326-C333.
-



- 
- [231] A. St-Amand, M. Boulé, Physique des ondes, 3ème édition ed., Presses de l'Université du Québec, 2008.
  - [232] J.P. Pérez, Optique, Fondements et application, 7ème édition ed., Dunod, 2004.
  - [233] Hamamatsu Photonics, Optical Gauge Series, in, 2017.
  - [234] R. Sève, Science de la couleur: Aspects physiques et perceptifs, Chalagam édition, 2009.
  - [235] M. Coué, La colorimétrie : Comprendre la couleur et sa mesure, ellipses, 2016.
  - [236] P. Callet, Couleur et apparence visuelle - Transparent, translucide, opaque, Techniques de l'ingénieur Optique physique, base documentaire : TIB528DUO, 2017.
  - [237] J.S. Safrany, Anodisation de l'aluminium et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur Méthodes de prévention et lutte contre la corrosion, base documentaire : TIB374DUO, 2008.
  - [238] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, Ellipsométrie - Théorie, Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique, base documentaire : TIB143DUO, 2003.
  - [239] P. Campestrini, S. Böhm, T. Schram, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Study of the formation of chromate conversion coatings on Alclad 2024 aluminum alloy using spectroscopic ellipsometry, Thin Solid Films, 410, 2002, pp. 76-85.
  - [240] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, Ellipsométrie - Instrumentation et applications, Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique, base documentaire : TIB143DUO, 2003.
  - [241] C. Gabrielli, Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie, Spectra 2000, 19, 1991, pp. 24-34.
  - [242] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances, Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement, base documentaire : TIB499DUO, 1994.
  - [243] A. International, Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, 2011.
  - [244] AFNOR, Norme NF EN ISO 9227, in: Essais de corrosion en atmosphère artificielle - Essais aux brouillards salins, 2013.
  - [245] L. Fedrizzi, F. Deflorian, P.L. Bonora, Corrosion behaviour of fluotitanate pretreated and painted aluminium sheets, Electrochimica Acta, 42, 1997, pp. 969-978.
-



- 
- [246] Y. Guo, G.S. Frankel, Active corrosion inhibition of AA2024-T3 by trivalent chrome process treatment, *Corrosion, The Journal of Science and Engineering*, 68, 2012, pp. 045002-045001-045002-045010.
  - [247] N.T. Wen, F.J. Chen, M.D. Ger, Y.N. Pan, C.S. Lin, Microstructure of trivalent chromium conversion coating on electrogalvanized steel plate, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11, 2008, pp. C47-C50.
  - [248] J. Henrie, S. Kellis, S.M. Schultz, A. Hawkins, Electronic color charts for dielectric films on silicon, *Optics express*, 12, 2004, pp. 1464-1469.
  - [249] K.V. Anand, Electrochemical properties of dielectric films of aluminium oxide deposited on silicon, *Thin Solid Films*, 37, 1976, pp. 453-460.
  - [250] A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. Van Ooij, J. Vereecken, Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry, *Thin Solid Films*, 384, 2001, pp. 37-45.
  - [251] X. Zhang, C. Van Den Bos, W.G. Sloof, H. Terryn, A. Hovestad, J.H.W. De Wit, Investigation of Cr (III) based conversion coatings on Electrogalvanised Steel, *Surface engineering*, 20, 2004, pp. 244-250.
  - [252] D.A. Brevnov, G.V.R. Rao, G.P. López, P.B. Atanassov, Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers, *Electrochimica Acta*, 49, 2004, pp. 2487-2494.
  - [253] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn, Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, *Surface and Coatings Technology*, 185, 2004, pp. 303-310.
  - [254] A. Slim, Procédé de dépôt et transition vers un plasma poudreux en plasma microonde multipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique répartie de méthane, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
  - [255] J. Vieaud, Propriétés optiques effectives de films composites de polymère et de nanoparticules d'or, in, Thèse de l'Université Bordeaux 1, 2011.
  - [256] T. Schram, J. De Laet, H. Terryn, Nondestructive optical characterization of chemical conversion coatings on aluminum, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 1998, pp. 2733-2739.
  - [257] T. Schram, J. De Laet, H. Terryn, Non-destructive optical characterisation of chromium conversion layers on aluminium, *Thin Solid Films*, 313, 1998, pp. 727-731.
  - [258] T. Schram, H. Terryn, A. Franquet, Feasibility study to probe thin inorganic and organic coatings on aluminium substrates by means of visible and infrared spectroscopic ellipsometry, *Surface and interface analysis*, 30, 2000, pp. 507-513.
-

- [259] W.J. Lee, S.I. Pyun, Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01 M NaCl solution, *Electrochimica Acta*, 45, 2000, pp. 1901-1910.
- [260] S. Amand, Etude par spectroscopies d'impédance électrochimique globale et locale d'une monocouche hybride organique-inorganique respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, in, INPT, 2012.
- [261] T.I. Wu, J.K. Wu, Effect of sulfate ions on corrosion inhibition of AA 7075 aluminum alloy in sodium chloride solutions, *Corrosion*, 51, 1995, pp. 185-190.
- [262] Q. Meng, G.S. Frankel, Effect of Copper Content on Chromate Conversion Coating Protection of 7xxx-T6 Aluminum Alloys, *Corrosion*, 60, 2004, pp. 897-905.

## Annexe 1. INFLUENCE DES CONDITIONS DE STOCKAGE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS



Avant de caractériser le comportement en corrosion des différents échantillons revêtus, il a été nécessaire de définir l'influence que pouvaient avoir les conditions de stockage de ces derniers, après le traitement de conversion, donc sur leur comportement en corrosion. Pour cela, plusieurs échantillons de la tôle fine d'alliage d'aluminium 2024 à l'état métallurgique T3 ont été revêtus avec la gamme classique et complète du traitement de conversion à base de chrome trivalent, à savoir un pré-dégraissage à l'acétone, un dégraissage alcalin, un décapage acide, une étape de conversion, une étape de post-traitement et finalement un séchage à l'étuve.

Une fois la gamme de conversion réalisée, les différents échantillons ont été stockés et trois conditions de stockage ont été évaluées :

- Un stockage dit « laboratoire » : les échantillons sont stockés sur la paillasse du laboratoire pendant 5 jours, à température ambiante.
- Un stockage sec : les coupons ont été stockés dans une étuve sous air à 50 °C pendant 5 jours afin de favoriser la déshydratation des couches de conversion.
- Un stockage humide : les éprouvettes sont stockées pendant 5 jours dans une enceinte saturée en vapeur d'eau à 50 °C afin de permettre une hydratation des couches de conversion.

La *Figure A-1-1* représente l'évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz, c'est-à-dire la résistance globale du système alliage / couche de conversion, au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour les trois conditions de stockage précédemment décrites.

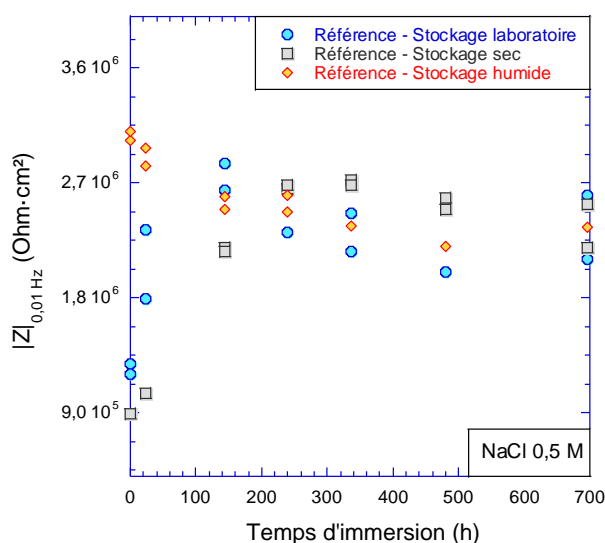


Figure A-1-1 : Évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction des conditions de stockage.

Des différences de comportement en corrosion s'observent durant les premiers temps de l'immersion. En effet, les échantillons stockés à l'étuve possèdent la moins bonne résistance à la corrosion au début de l'immersion, suivis par les échantillons stockés à l'air du laboratoire. Finalement, les coupons stockés sous vapeur d'eau présentent la meilleure résistance à la corrosion.

Pour expliquer cette évolution particulière de la résistance globale, Il faut revenir à la morphologie des couches de conversion. En effet, de manière générale, pour tous les échantillons, les valeurs de résistance atteintes sont inférieures à celles attendues dans le cas d'une couche dense. On comprend donc que la couche contient des défauts. Les défauts de petites tailles peuvent être alors plus ou moins « colmatés » lorsque la couche s'hydrate.

Les échantillons stockés à l'étuve pendant 5 jours à 50 °C sont déshydratés et donc tous les défauts sont ouverts, ce qui explique la faible résistance à la corrosion dans les premiers temps d'immersion. Lorsque les échantillons sont plongés dans le milieu aqueux, la couche se réhydrate, conduisant ainsi à une fermeture des petits défauts. Ce phénomène a pour conséquence une amélioration des propriétés anti-corrosion des échantillons.

Les échantillons stockés à l'air laboratoire n'ont pas été autant déshydratés pendant les 5 jours de stockage, ainsi la résistance globale initiale est supérieure à celle des échantillons stockés à l'étuve. Cependant ces échantillons ont tout de même subi le séchage à l'étuve de 10 minutes à la fin du traitement de conversion, séchage qui permet une légère déshydratation des couches, ce qui explique que les valeurs de résistance soient faibles au début de l'immersion. Le même phénomène entre ensuite en jeu : les couches en contact avec le milieu aqueux s'hydratent, ce qui conduit à l'amélioration des propriétés électrochimiques.

Finalement, les échantillons stockés sous vapeur d'eau pendant 5 jours sont, quant à eux, fortement hydratés dès le début ce qui permet une fermeture des défauts lors de la phase de stockage. C'est pourquoi la valeur de la résistance globale est déjà maximale au début de l'immersion dans une solution aqueuse.

Les résistances globales des systèmes évoluent ensuite jusqu'à atteindre une valeur équivalente au bout de 7 jours d'immersion. Ainsi, et dès lors que les essais de spectroscopie d'impédance électrochimique durent plus de 7 jours, les conditions de stockage n'influent plus sur la réponse électrochimique des échantillons. Pour des raisons de coût et de facilité de mise en

---

œuvre, les résultats d'impédance présentés dans ce manuscrit correspondent tous à des échantillons stockés à l'air du laboratoire.





## Annexe 2. INFLUENCE DE LA PRÉPARATION DE SURFACE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DES MATÉRIAUX REVÊTUS



Comme indiqué lors de la présentation du contexte du projet NEPAL, des différences de tenue au test industriel qu'est le brouillard salin, en fonction de l'épaisseur des tôles d'alliage d'aluminium 2024, ont été mises en évidence. L'utilisation de ces tôles est différente selon leur épaisseur ; en effet, les tôles fines sont utilisées directement dans leur état brut de laminage alors que les tôles épaisses laminées sont, quant à elles, usinées avant d'être intégrées à la structure des aéronefs. Ainsi la première hypothèse, pour expliquer les différences de comportement en corrosion entre les deux épaisseurs de tôle, était liée à la préparation de surface.

Afin de vérifier cette hypothèse deux préparations de surface ont alors été étudiées ; les échantillons Référence, mais aussi Remis en solution et Revenu - 12h, sont, soit polis à la pâte diamantée jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ , soit laissés bruts de laminage. Le traitement de conversion est réalisé dans sa totalité et les propriétés anti-corrosion sont ensuite évaluées.

La *Figure A-2-2* présente l'évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz,  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ , assimilé à une résistance globale, au cours du temps d'immersion dans un milieu moyennement agressif, c'est-à-dire une solution de NaCl 0,5 M. L'évolution est similaire entre les échantillons polis miroir et bruts de laminage quelle que soit la microstructure étudiée. De plus les valeurs d'impédance sont très proches, avec des rapports entre les résistances globales, pour les deux préparations, qui tendent vers 1 et ce, pour les trois échantillons.

Ainsi dans cet électrolyte, la préparation de surface ne semble pas être un facteur du premier ordre sur la tenue en corrosion des échantillons revêtus d'une couche de conversion au chrome trivalent.

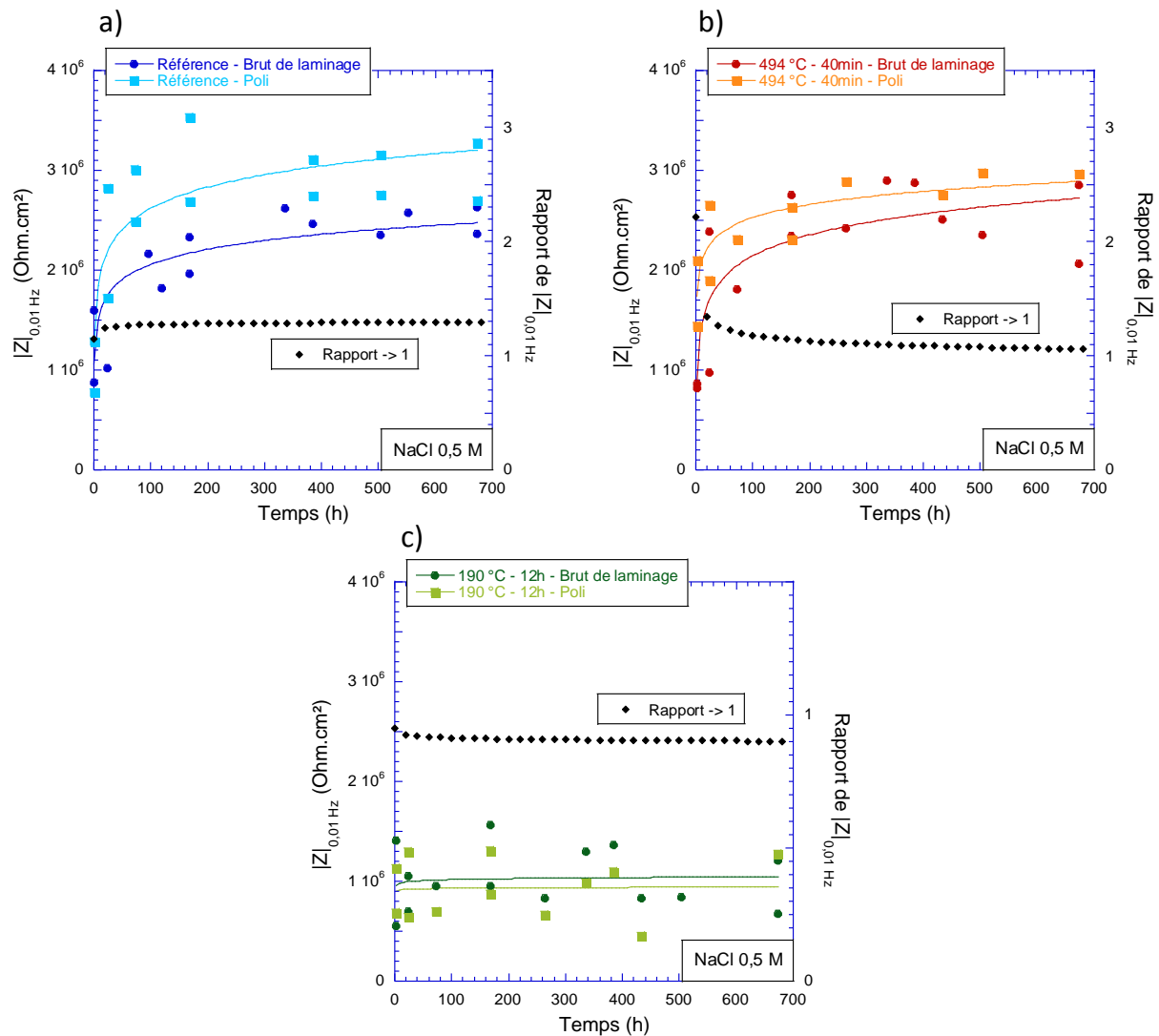


Figure A-2-2 : Évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour les échantillons a) Référence, b) Remis en solution et c) Revenu - 12h.

Afin de confirmer ce résultat, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont aussi été effectuées dans un milieu moins agressif. En effet, il est envisageable que l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M soit trop agressive pour les échantillons de l'étude et que les faibles différences induites par la préparation de surface soient masquées par l'agressivité du milieu. L'électrolyte sélectionné pour cette étude est une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-1}$  M + NaCl  $10^{-3}$  M ; l'évolution de la résistance globale,  $|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$ , est présentée sur la Figure A-2-2. Pour cette condition, comme pour la précédente, l'évolution des valeurs est similaire et les rapports entre les résistances des échantillons polis miroir et bruts de laminage tendent vers 1.

Ainsi la conclusion précédente reste valide dans cet électrolyte faiblement agressif : les étapes de préparation de la surface ne semblent pas être un facteur de premier plan sur le

comportement en corrosion des matériaux revêtus, et ce quelle que soit la microstructure sous-jacente.

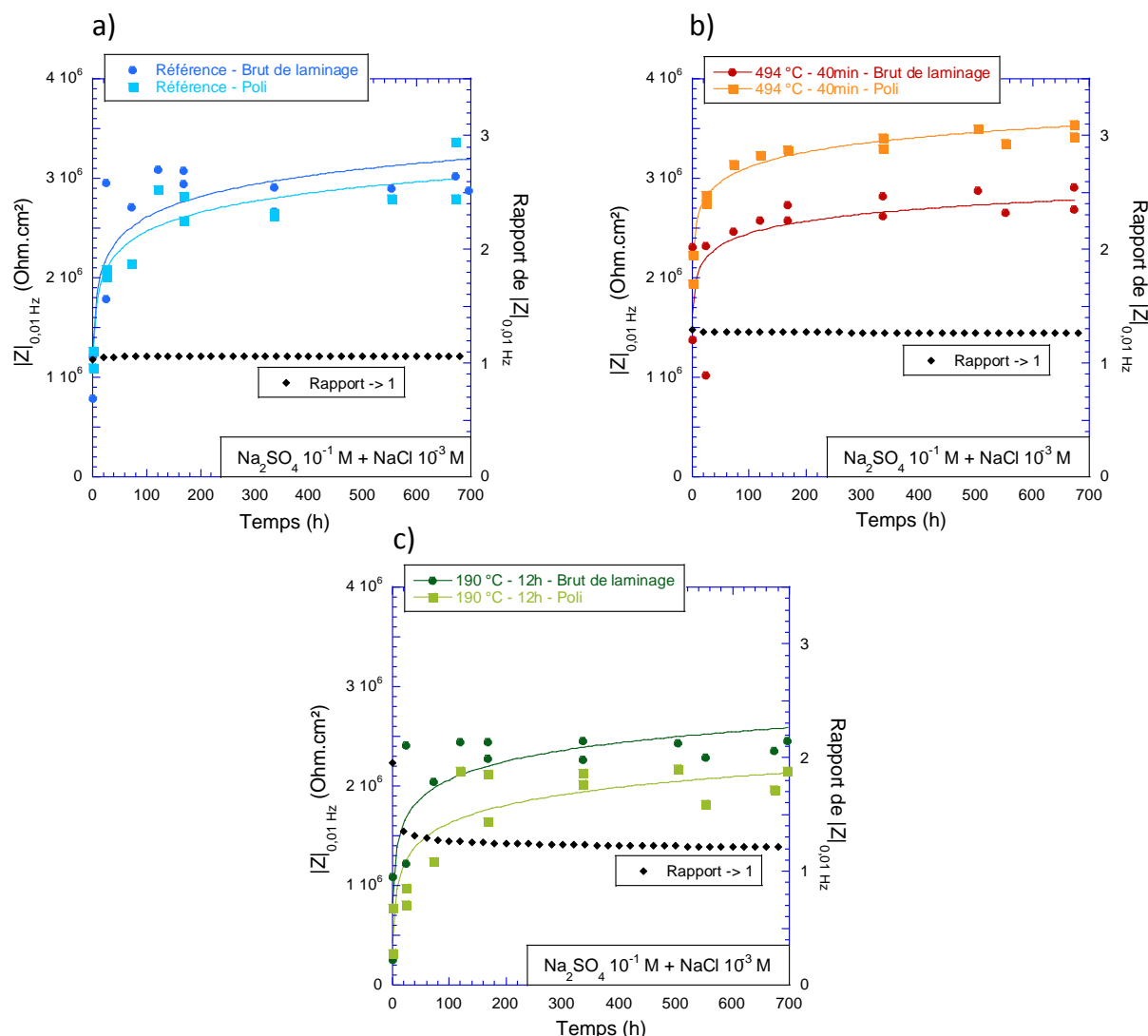


Figure A-2-2 : Évolution du module de l'impédance à  $10^{-2}$  Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$  pour les échantillons a) Référence, b) Remis en solution et c) Revenu - 12h.

L'idée qu'un électrolyte moins agressif pourrait révéler des différences de comportement en corrosion selon l'état de surface n'ayant pas permis de montrer quoi que ce soit, une autre hypothèse pourrait être que les différences sont tellement faibles que seul un électrolyte bien plus agressif pourrait les révéler. C'est dans cette optique que des essais industriels de brouillard salin ont été réalisés. À nouveau, les résultats, présentés en *Figure A-2-3*, n'indiquent pas de différence significative entre les deux préparations de surface pour les trois échantillons.

Il semblerait donc, que quelle que soit l'agressivité de l'électrolyte utilisé, la préparation de la surface ne soit pas un facteur de premier ordre pour expliquer les différences de comportement en corrosion entre les tôles fines et les tôles épaisses. Dans tous les cas, la microstructure impacte

plus fortement le comportement en corrosion que la préparation de la surface des échantillons. C'est pourquoi dans la présente étude et afin de pouvoir contrôler la rugosité de surface, seuls des échantillons polis miroir ont été étudiés.

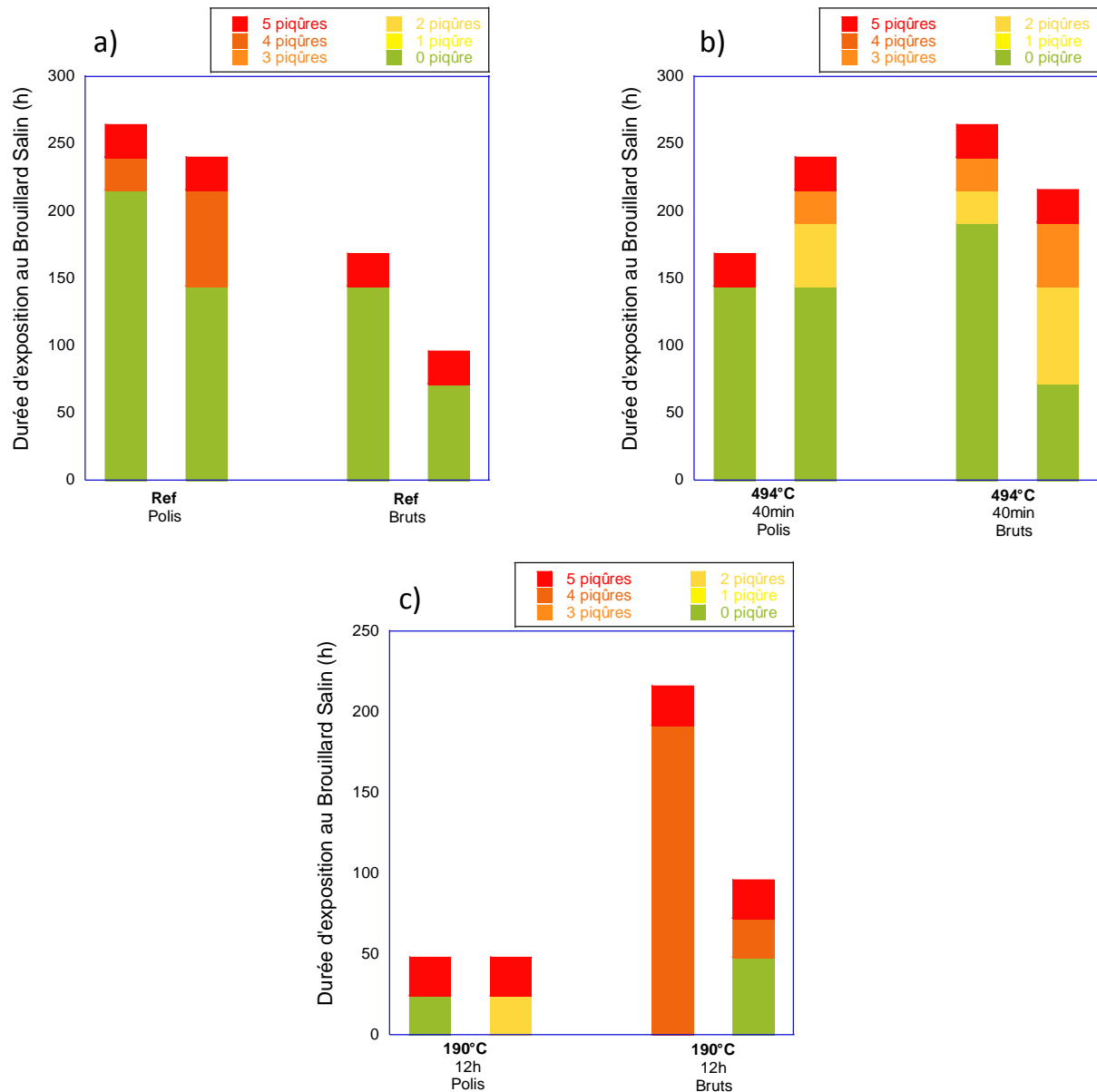


Figure A-2-3 : Durée de vie des échantillons, au brouillard salin, a) Référence b) Remis en solution et c) Revenu - 12h.

**Annexe 3.** ÉVOLUTION DE LA DURÉE DE VIE EN FATIGUE AU COURS  
DES ÉTAPES DU TRAITEMENT DE CONVERSION À BASE DE CHROME  
TRIVALENT





## I. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Les essais de fatigue à l'air ont été effectués sur une machine de fatigue ElectroForce® Series II 3330 de la marque Bose équipée d'une cellule de force de 3,3 kN. Le paramétrage de la machine ainsi que l'enregistrement des données se font à l'aide du logiciel WinTest®. Les essais ont été réalisés à l'air et à température ambiante. Les éprouvettes de fatigue testées sont des éprouvettes plates de type « taille de guêpe » afin de localiser les contraintes dans la zone la plus étroite et donc de localiser la rupture au centre de la zone utile de l'éprouvette. Les éprouvettes sont usinées par fraisage et leur design ainsi que leurs dimensions sont représentés en *Figure A-3-*. Il est connu que l'état de surface est très important pour les essais de fatigue. Ainsi un grand soin a été porté aux étapes de polissage, du papier SiC grade 1200 jusqu'à la pâte diamantée de 1µm sur les faces comme sur les tranches des éprouvettes.

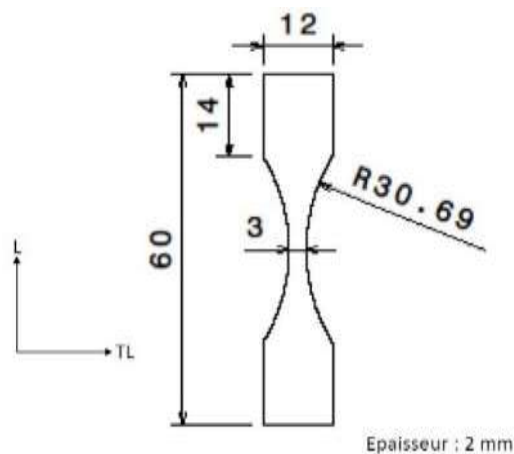


Figure A-3-0 : Design et dimensions d'une éprouvette de fatigue

Les essais de fatigue uniaxiale ont été effectués à force imposée selon la direction de laminage L. La plage de fréquence de la machine de fatigue varie de 10<sup>-5</sup> Hz à 100 Hz. Dans le cadre de cette étude, tous les essais de fatigue ont été effectués à une fréquence de 20 Hz en appliquant un signal de type sinusoïdal. Le rapport de charge R est égal à 0,1 comme défini dans l'Équation A-1.

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = 0,1 \quad \text{Équation A-11}$$

La valeur maximale de la contrainte appliquée  $\sigma_{\max}$  est exprimée en fonction d'un certain pourcentage (x) de la valeur de  $R_{p0,2}$  déterminée préalablement par essai de traction. Cela permet d'obtenir la force à appliquer  $F_{\text{app}}$  comme indiqué dans l'Équation A-2-3-2.

$$F_{app} = \sigma_{max} \cdot S_0 = \left( \frac{x \cdot R_{p0,2}}{100} \right) \cdot S_0 \quad \text{Équation A-22}$$

Les essais de fatigue renseignent sur le nombre de cycles effectués au moment de la rupture  $N_f$  pour une valeur donnée de la contrainte maximale appliquée  $\sigma_{max}$ . Ces informations permettent de tracer une courbe d'endurance, aussi appelée S-N (Stress vs Number of cycles). Cette courbe représente la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  en fonction du nombre de cycles à rupture  $N_f$ . Enfin, la limite d'endurance représente la contrainte maximale pour laquelle l'éprouvette est supposée ne plus rompre, c'est-à-dire  $N_f$  infini. Dans le cas de cette étude, on supposera que la limite d'endurance est atteinte pour  $N = 3 \cdot 10^8$  cycles, lorsque celle-ci existe.

## II. RÉSULTATS

L'évolution de la durée de vie en fatigue au cours des étapes du traitement de conversion à base de chrome trivalent a été caractérisée dans le cadre d'un stage de Master 1. Cette étude a été réalisée en collaboration avec M. Akanou et a mené à l'écriture d'une publication, publiée dans le journal Materials Science and Engineering: A (Rapid communications). Cette publication constitue la suite de la présente annexe.

---

## EFFECT OF TRIVALENT CHROMIUM PROCESS ON FATIGUE LIFETIME OF 2024-T3 ALUMINIUM ALLOY

Myriam Akanou<sup>1,2</sup>, Romain Saillard<sup>1</sup>, Benoit Fori<sup>2</sup>, Christine Blanc<sup>1</sup> and Gregory Odemer<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT-ENSIACET, 4 Allée Emile Monso, CS 44362, 31030 Toulouse Cedex 4, France

<sup>2</sup> Mecaprotec Industries, 34 Boulevard de Joffrery, BP 30204, 31605 Muret Cedex, France

### ABSTRACT

The effect of a new alternative trivalent chromium conversion process on fatigue lifetime of a 2024-T3 aluminium alloy was investigated. The decrease in fatigue-life induced by coating process was related to the dissolution of coarse intermetallic particles during the deoxidation pre-treatment preceding the conversion layer growth.

Keywords: aluminium alloy; fatigue lifetime; conversion coating; crack initiation.

### INTRODUCTION

Thanks to its high-strength/weight ratio, good mechanical properties and corrosion resistance, 2024-T3 aluminium alloy (AA) is widely used in the aeronautic industry. Nevertheless, its heterogeneous microstructure increases its susceptibility to localised corrosion such as intergranular corrosion, local preferential dissolution or pitting corrosion for example. It was usually shown that local dissolution and pitting corrosion were related to major alloying elements, i.e. copper and magnesium, which are involved in the formation of intermetallic coarse particles (IMCs) [1–6]. These particles, e.g. Al<sub>2</sub>CuMg (S-phase) and Al-Cu-Mn-Fe type, can be anodic or cathodic and even change of polarity compared to the aluminium matrix [7–8] leading to galvanic coupling processes and preferential dissolution or pitting corrosion [9–10]. As discussed later in this paper, these forms of corrosion are regularly observed during conversion processes.

Until now, conversion processes based on hexavalent chromium were used extensively and successfully to improve the corrosion resistance of 2xxx series AA [11–14]. However, the recent

REACH regulation (Registration, Evaluation and Authorisation of CHemicals) has decided to ban hexavalent chromium for health and environment considerations. So aircraft manufacturers have developed new conversion methods based on Trivalent Chromium Process (TCP).

According to the relative novelty of this type of surface treatment, literature data are very rare or even nonexistent on the effect of these new conversion coatings on fatigue properties of aluminium alloys. However, on some aspects, a parallel can be drawn here with anodisation process, which has been more largely studied. Indeed, despite the benefits obtained in terms of corrosion protection, the anodic films have a detrimental effect on the fatigue life in particular by promoting crack initiation [15–18].

One explanation for this result was related to the surface pre-treatment and particularly to the deoxidation step. During deoxidation step, dissolution of the matrix around IMCs was observed in several works, depending on deoxidation conditions (i.e. composition of the desmuttting bath, immersion time, temperature...) and nature of IMCs [19–23]. Concerning the influence of anodised coatings on fatigue behavior, Shahzad et al. [19] and Priet et al. [24] have shown for AA2214 and AA2024, respectively that all crack initiation sites under fatigue solicitations started from pits formed during the deoxidation step whereas very few started from anodic coating. However, in the complete absence of pitting corrosion during surface treatments, concerning specifically anodised samples, fatigue cracks initiate in the coating in high stress regions whereas they initiate at the interface between coating and substrate in low stress regions [16, 25]. The roughness of the treated surfaces, by TCP or anodising, could play a role too as usually seen in numerous works on fatigue [22, 26–28].

In this work, the effect of a new alternative TCP on fatigue behavior of AA2024-T3 was studied in ambient air. To determine the role of the deoxidation step on fatigue lifetime, fatigue tests have been performed on samples only deoxidised by comparison with samples completely treated.

## MATERIAL AND EXPERIMENTAL PROCEDURES

### MATERIAL

The material studied was AA2024 cold rolled 3mm thin sheet with the chemical composition given in *Table A-3-1*. The alloy was provided in the T3 metallurgical state, i.e. hot rolled, cold rolled, solution heat treated, water quenched, stress relieved and naturally aged at room temperature.

Table A-3-1: Chemical composition of AA2024 (weight percent).

Elements	Cu	Mg	Mn	Zn	Fe	Si	Ti	Cr	Zr	Ni	Al
wt. %	4.4	1.4	0.51	0.17	0.15	0.08	0.02	0.01	0.01	54ppm	Bal.

### TCP CHARACTERISTICS

The whole TCP, developed by Socomore, is schematically presented in *Figure A-3-1*. This process included a first step of pre-treatment followed by a second step of conversion layer growth. The TCP conditions were detailed in a previous paper [29]. Finally, a non-contact 3D Surface Profiler was used in optical interferometry mode to measure the surface topology of the treated samples.

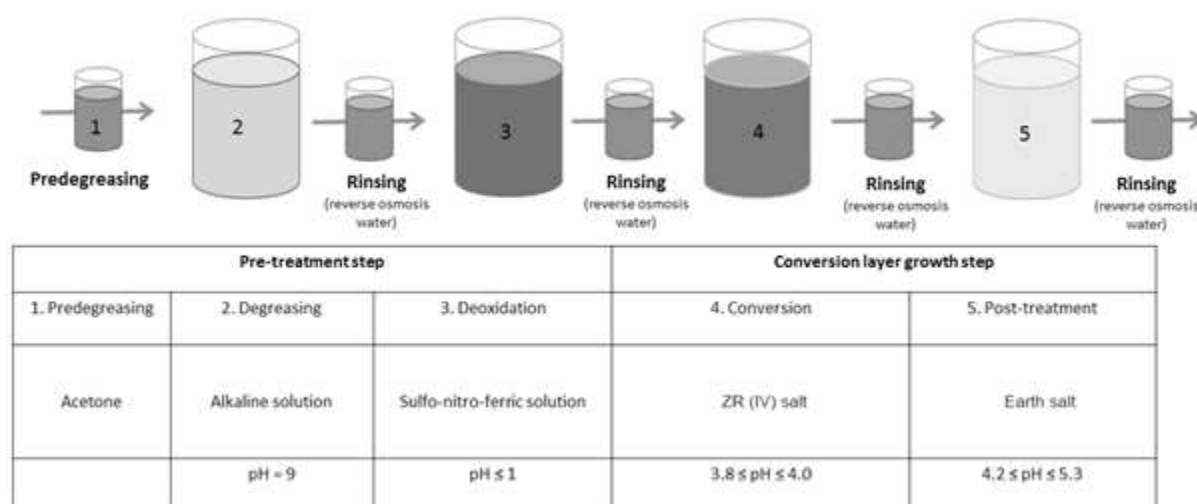


Figure A-3-1: Characteristics of the different TCP steps.

### TENSILE AND FATIGUE TESTS

To determine the relevant stress levels to apply for fatigue tests, preliminary tensile tests were conducted at 25 °C on uncoated and coated flat dog-bone tensile samples (2 mm-thickness, 3 mm-width, 20 mm-gage length) machined in the L-TL plane along the L direction of the cold rolled 3 mm thin sheet at a constant strain rate of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Stress-controlled uniaxial fatigue tests were performed at 25 °C, in ambient air. Fatigue life tests were performed using a 20 Hz sine wave with a stress ratio of  $R = 0.1$  on “hourglass” fatigue samples (2 mm-thickness, 3 mm-width at the mid-length, 32 mm-gage length) machined in the same plane and direction in the thin sheet than tensile samples.

Before the experiments, all tensile and fatigue samples were ground, including edges. The edges and the heads of samples were protected by silicone during surface treatments.

### OPTICAL AND TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OBSERVATIONS

An Optical Microscope was used to determine the grain size after an electrochemical etching. Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive X-ray spectroscopy allowed to characterize IMCs. Finally, a SEM with a Field Emission Gun and a Transmission Electron Microscope (TEM) were used to observe intergranular precipitates and, both intergranular and intragranular hardening precipitates, respectively. The details of sample preparation are given in previous paper [29].

## RESULTS AND DISCUSSION

### MICROSTRUCTURES

AA2024-T3 microstructure has been already characterised finely in a previous work [29]. Only main results are reminded here. Average grain sizes of about 22  $\mu\text{m}$  in the longitudinal (rolling) direction and 19.2  $\mu\text{m}$  in the long transverse direction were measured (*Figure A-3-2a*). SEM observations showed two types of IMCs, i.e.  $\text{Al}_2\text{CuMg}$  particles (mean surface area close to 2.9  $\mu\text{m}^2$ ) and Al-Cu-Mn-Fe type IMCs (mean surface area close to 6.8  $\mu\text{m}^2$ ). At a finer scale, 200 nm dispersoids were also visible (shown by black arrows in *Figure A-3-2b* and *Figure A-3-2c*); they were composed of Cr, Zr or Mn. No intergranular precipitation was visible as well as Guinier Preston Bagaryatsky (GPB) zones [30]. However, hardness values (under a 200 g loading) close to 143 HV compared to 123 HV for a freshly treated material led to assume the presence of GPB zones due to natural ageing.

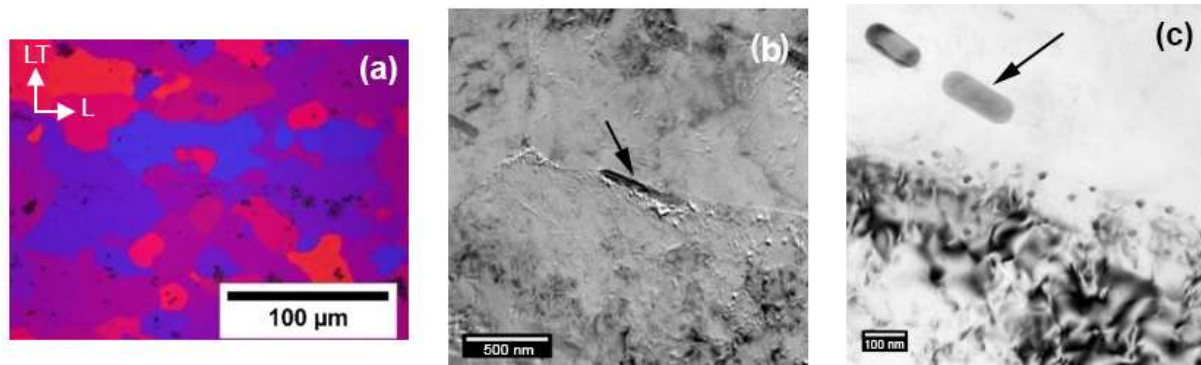


Figure A-3-2: Optical (a) and TEM (b, c) observations of AA2024-T3.

### EFFECT OF TCP ON THE TENSILE PROPERTIES OF AA2024-T3

The tensile mechanical characteristics of uncoated and coated AA2024-T3 are summarised in *Table A-3-2*. No significant difference was observed between uncoated and coated samples mainly due to the low thickness of the conversion layer, i.e. 135 nm [29]. On the basis of these tests,  $YS_{0.2\%}$  value was determined close to 380 MPa.

Table A-3-2: Tensile properties of uncoated and coated samples of AA2024-T3.

Tensile properties	YS(MPa)	UTS (MPa)	$\epsilon_f$ (%)
Uncoated 2024-T3	380	580	18.3
Coated 2024-T3	380	580	17.8

### EFFECT OF SURFACE TREATMENTS ON FATIGUE LIFETIME

Fatigue life curves are presented in *Figure A-3-3*. It was first of interest to note that the fatigue lifetime was quite similar between deoxidised and coated samples and substantially lower compared to uncoated samples. This result suggested that deoxidation process was the main step of the TCP responsible for the fatigue lifetime decrease.

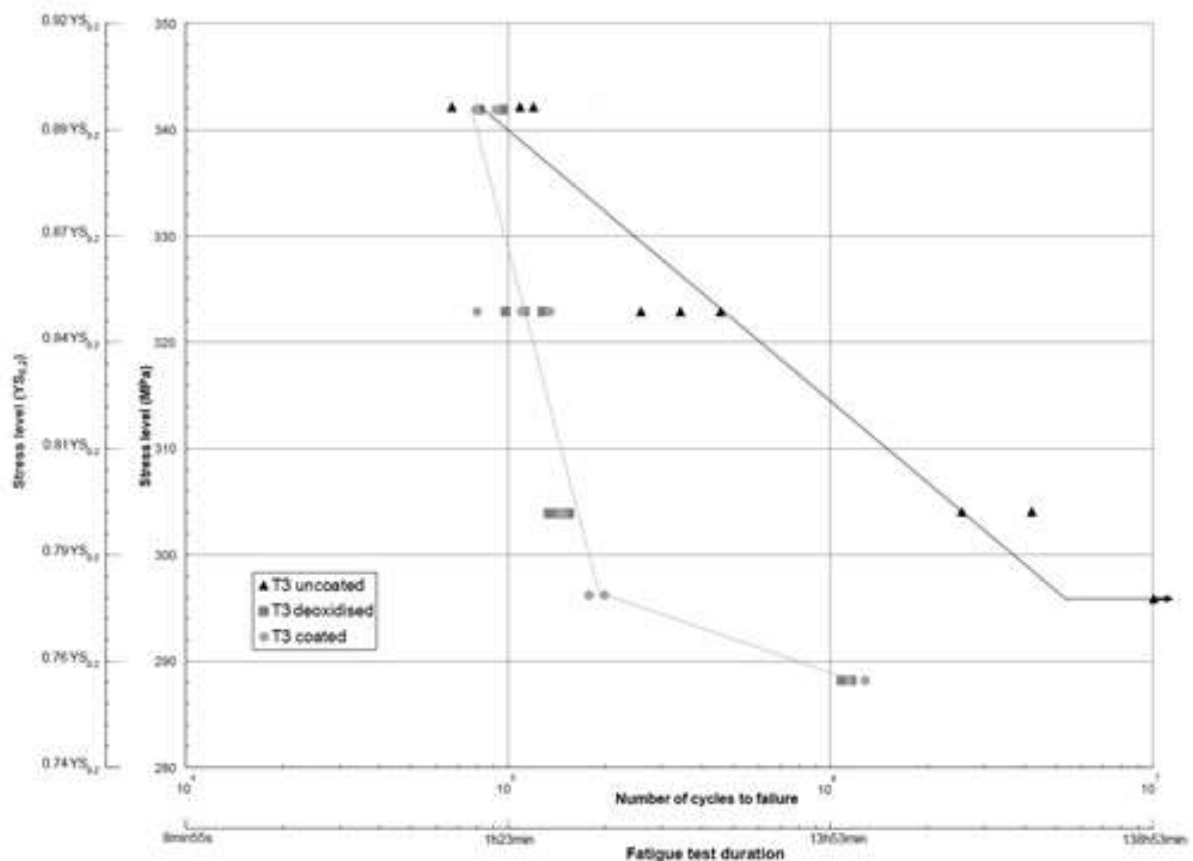


Figure A-3-3: S-N curves of uncoated, deoxidised and coated samples of AA2024-T3.

The second noticeable result was that no effect of deoxidation or complete TCP was seen on fatigue life curves at high stress levels. It was necessary to reach intermediate and low stress levels to observe a decrease of fatigue lifetime due to surface treatments, i.e. around one order of magnitude at 320 MPa. This result suggested that, at high stress levels, for uncoated, deoxidised and coated samples, the same type of surface defects were responsible for crack initiation contrary to the lower stress levels for which new initiation site(s) was(were) probably effective for deoxidised and coated samples. This (these) site(s) was (were) identified on the basis of fracture surfaces observations by SEM and roughness measurement/mapping.

#### EFFECT OF SURFACE TREATMENTS ON FATIGUE CRACK INITIATION

At first, roughness measurements were performed for uncoated, deoxidised and coated samples (Table A-3-3). According to literature data [31], the average roughness of the coated sample was close to the initial roughness of the uncoated and polished material. On the contrary, the roughness of the deoxidised sample was significantly higher, twice that of both uncoated and coated samples. Therefore, the coating step seemed to reduce the average roughness of deoxidised samples.



Table A-3-3: Roughness of uncoated, deoxidised and coated surfaces of AA2024-T3.

	Uncoated samples	Pickled samples	Coated samples
Roughness (RMS)	7 nm	14.7 nm	7.5 nm

However, strong local variations were observed, for both deoxidised and coated samples, in relation with the reactivity of S-Al<sub>2</sub>CuMg particles, during deoxidation step [9–10, 22, 29] leading to local dissolution processes (*Figure A-3-4*). Harvey *et al.* have shown that these phenomena could be compared to corrosion processes occurring in NaCl solutions [32]. Indeed, S-Al<sub>2</sub>CuMg particles are more reactive than Al-Cu-Mn-Fe particles because their potential is more negative than this of the aluminium matrix. Changes in their composition during corrosion processes lead to an inversion in polarity that induces a dissolution of the surrounding matrix and finally the removal of the particles from the surface. Concerning Al-Cu-Mn-Fe particles, only the dissolution of the matrix around the particles was observed due to their higher potential by comparison with the matrix.

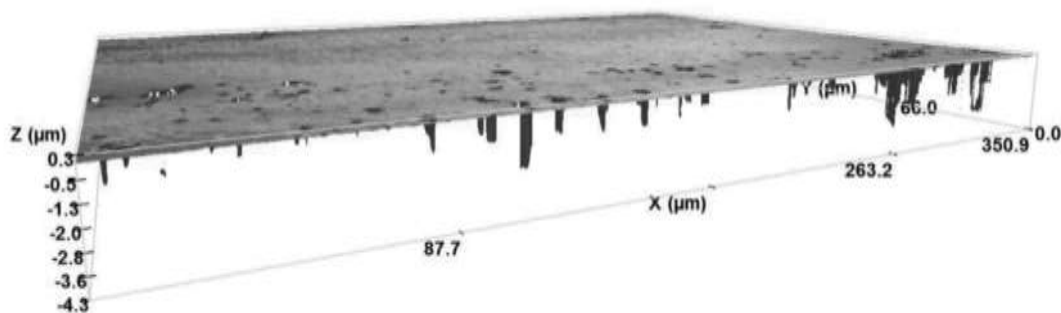
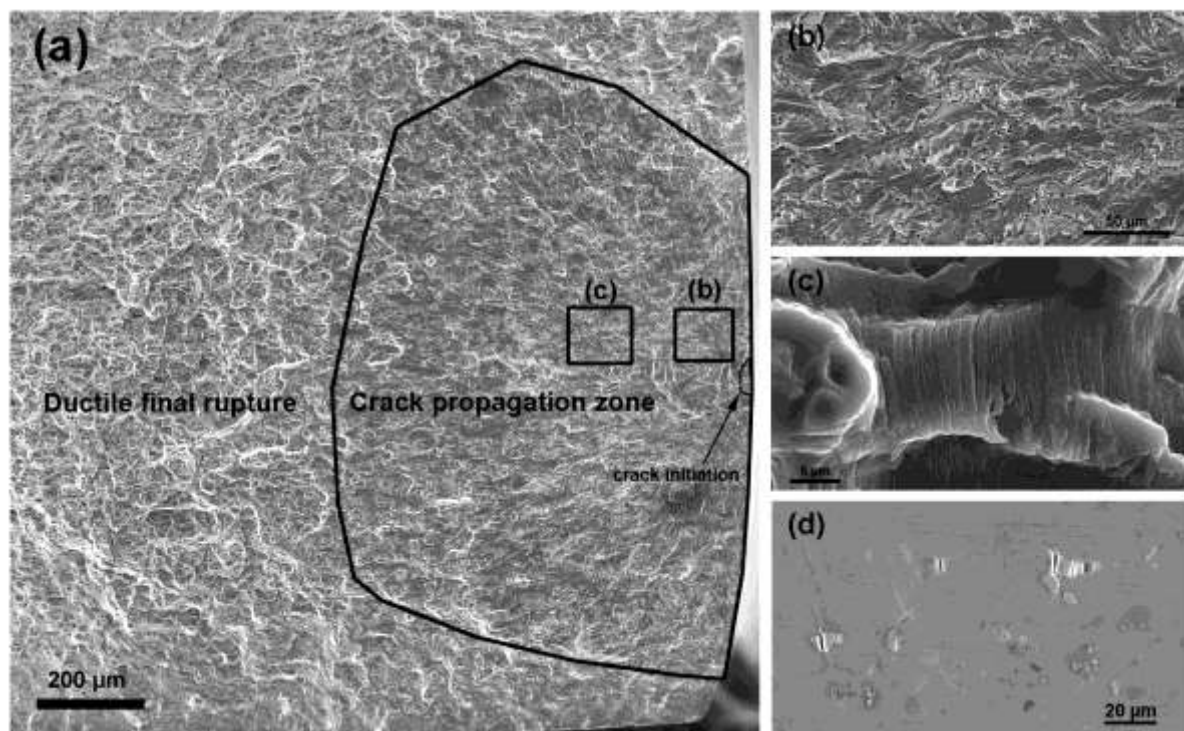


Figure A-3-4: Roughness map of a coated sample.

The fact that fatigue life curves of deoxidised and coated samples were similar while the surfaces of the corresponding samples presented a different average roughness suggested that the average roughness was not a first order parameter responsible for the decrease in fatigue lifetime. A more local approach of the surface state, considering in particular the removal of S-Al<sub>2</sub>CuMg particles from the sample surface, had to be considered.

SEM observations of fracture surfaces after fatigue tests are presented in *Figure A-3-5* and *Figure A-3-6* for uncoated and deoxidised/coated samples, respectively. Independently of the surface treatment and the applied stress level, the fracture surfaces presented three distinct zones characterised by different fracture modes: the crack initiation zone followed by the crack propagation zone and then the ductile final fracture with dimples (*Figure A-3-5a*). A crystallographic

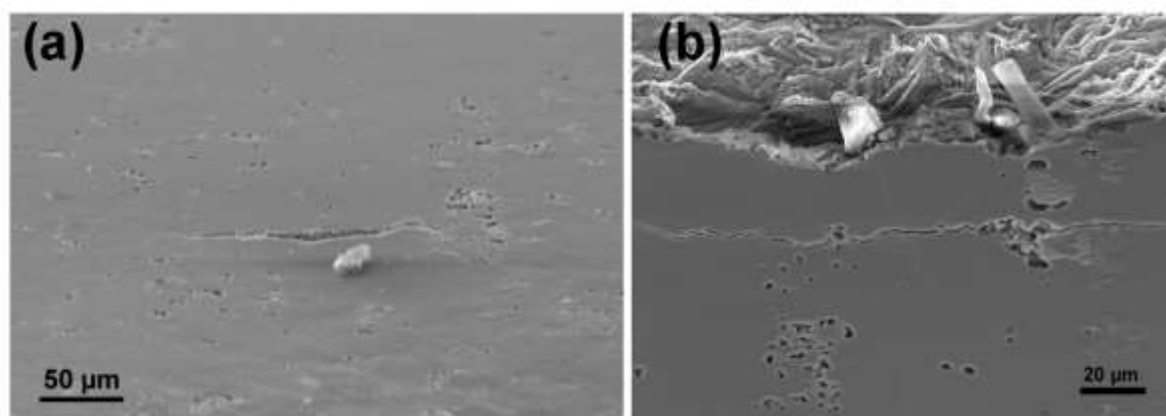
propagation, i.e. quasi-cleavage fracture, characterised by river patterns, was observed on the fracture surfaces (*Figure A-3-5b*) associated with striation patterns (*Figure A-3-5c*). This crystallographic propagation is generally associated to environment and more particularly to water vapor and/or hydrogen [33–36]. Indeed, depending on environmental conditions and material, water vapor or hydrogen resulting from the chemical dissociation of the adsorbed water vapor molecule on the fresh surfaces at the crack tip can assist crack propagation. In this work, crack initiation was always localised on IMCs for uncoated samples, regardless of the stress level, due to the localisation of plasticity on these particles, leading to their shearing (*Figure A-3-5d*).



*Figure A-3-5: Rupture surface observations by SEM of uncoated AA2024-T3 after fatigue tests. Global view (a), crack propagation zone: rivers (b) and striation patterns (c) and shearing of IMCs on sample lateral surface (d).*

Concerning the deoxidised and the coated samples, quasi-cleavage propagation and ductile finale fracture were not modified by comparison with uncoated specimens. Only crack initiation sites were modified for intermediate and low stress levels as already suggested by S-N curves (*Figure A-3-3*), whereas, for high stress levels, IMCs were always preferential crack initiation sites. Indeed, according to the roughness map, the removal of S-Al<sub>2</sub>CuMg particles during deoxidation process could explain the premature crack initiation as seen in *Figure A-3-6*. *Figure A-3-6a* presents an observation of one lateral face of a deoxidised fatigue sample. Local dissolution processes induced by IMCs clusters were clearly visible as well as the preferential initiation of a secondary crack from these surface topology irregularities. This result was also observed under the fracture

surface of coated samples as highlighted by *Figure A-3-6b*. Once again it is possible to observe, for a secondary crack, a preferential crack path along local dissolution zones confirming the role of the deoxidation step on the decrease in fatigue lifetime. It could be possible that IMCs reactivity was exacerbated after machining and mirror polishing of samples, which could be confirmed by Kelvin probe Force Microscopy [37]. Nevertheless, the premature crack initiation on surface defects induced by deoxidation processes localized on IMCs can explain the decrease of the fatigue lifetime for both deoxidised and coated samples at intermediate and low stress levels and the relative low scattering of fatigue lifetime values measured in this work.



*Figure A-3-6: Fracture surface observations by SEM of deoxidised (a) and coated (b) AA2024-T3 after fatigue tests.*

## CONCLUSIONS

The effect of a new alternative TCP on fatigue lifetime of AA 2024-T3 was investigated. A noticeable decrease in fatigue lifetime was observed for deoxidised and coated samples at intermediate and low stress levels suggesting a modification of crack initiation sites. According to surface map and fracture surface observations, it was shown that deoxidation treatment was the main responsible for this decrease in fatigue properties that could be explained by the removal of S-Al<sub>2</sub>CuMg particles from surface material during the deoxidation step. Finally, at high stress levels, crack initiation took place on IMCs whereas, for lower stress levels, surface topology irregularities due to the deoxidation step was more detrimental.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was performed in the framework of the NEPAL FUI project. CIRIMAT was financially supported by the French Ministry of Economy and Industry (BPI-France), the Région Occitanie / Pyrénées - Méditerranée and the European Union (FEDER/ERDF).

---

## REFERENCES

- [1] Zhou X., Luo C., Hashimoto T., Hughes A.E., Thompson G.E., Study of localized corrosion in AA2024 aluminium alloy using electron tomography. *Corros. Sci.*, 58 (2012) 299-306.
- [2] Boag A., Hughes A.E., Glenn A.M., Muster T.H, McCulloch D., Corrosion of AA2024-T3 Part I: Localised corrosion of isolated IM particles, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 17-26.
- [3] R. Grilli, M.A. Baker, J.E. Castle, B. Dunn, J.F. Watts, Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution. *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2855-2866.
- [4] Buchheit R.G., Grant R.P., Hlava P.F., McKenzie B., Zender G.L., Local dissolution phenomena associated with S phase ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) particles in aluminum alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2621-2628.
- [5] Hashimoto T., Zhang X., Zhou X., Skeldon P., Haigh S.J., Thompson G.E., Investigation of dealloying of S phase ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) in AA 2024-T3 aluminium alloy using high resolution 2D and 3D electron imaging. *Corros. Sci.*, 103 (2016) 157-164.
- [6] Wei R.P., Liao C.M., Gao M., A transmission electron microscopy study of constituent-particle-induced corrosion in 7075-T6 and 2024-T3 aluminum alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 29 (1998) 1153-1160.
- [7] Brown G.M., Kobayashi K., Nucleation and growth of a chromate conversion coating on aluminum alloy AA 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) B457-B466.
- [8] Birbilis N., Buchheit, R.G., Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and discussion. *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) B140-B151.
- [9] Blanc C., Lavelle B., Mankowski G., The role of precipitates enriched with copper on the susceptibility to pitting corrosion of the 2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.*, 39 (1997) 495-510.
- [10] Ralston K.D., Birbilis N., Cavanaugh M.K., Weyland M., Muddle B.C., Marceau M.K.W., Role of nanostructure in pitting of Al-Cu-Mg alloys. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 7834-7842.

- 
- [11] Kendig M., Jeanjaquet S., Addison R., Waldrop J., Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. *Surf. Coat. Techn.*, 140 (2001) 58-66.
- [12] Xia L., McCreery R.L., Chemistry of a Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloy AA2024-T3 Probed by Vibrational Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3083-3089.
- [13] Zhao J., Frankel G., McCreery R.L., Corrosion Protection of Untreated AA-2024-T3 in Chloride Solution by a Chromate Conversion Coating Monitored with Raman Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2258-2264.
- [14] Eichinger E., Osborne J., Van Cleave T., Hexavalent chromium elimination: An aerospace industry progress report, *Metal Finish.*, 95 (1997) 36-41.
- [15] Lonyuk B., Apachitei I., Duszczek J., The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 8688-8694.
- [16] Sadeler R., Effect of a commercial hard anodizing on the property of a 2024-T6 aluminium alloy. *J. Mater. Sci.*, 41 (2006) 5803-5809.
- [17] Rateick R.G., Binkowski T.C., Boray B.C., Effect of hard anodize thickness on the fatigue of AA6061 and C355 aluminium. *J. Mater. Sci. Lett.*, 15 (1996) 1321-1323.
- [18] Cirik E., Genel K., Effect of anodic oxidation on fatigue performance of 7075-T6 alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 5190-5201.
- [19] Shahzad M., Chaussumier M., Chieragatti R., Mabru C., Rezai-Aria F., Effect of sealed anodic film on fatigue performance of 2214-T6 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 2733-2739.
- [20] Thompson G. E., Zhang L., C. Smith J. E., Skeldon P., Boric/sulfuric acid anodizing of aluminum alloys 2024 and 7075: Film growth and corrosion resistance. *Corros. Sci.*, 55 (1999) 1052-1060.
- [21] Liu J.H., Li M., Li S. M., Huang M., Effect of the microstructure of Al 7050-T7451 on anodic oxide formation in sulfuric acid. *Int. J. Mineral, Metal. Mater.*, 16 (2009) 432-438.
- [22] Verdalet-Guardiola X., Bonino J.-P., Duluard S., Fori B., Blanc C, Influence of the alloy microstructure and surface state on the protective properties of trivalent chromium coatings grown on a 2024 aluminium alloy. *Surf. Coat. Techn.*, 344 (2018) 276-287.
-

- 
- [23] Qi V.J., Němcová A., Walton J.R., Zhou X., Skeldon P., G.E. Thompson, Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy. *Thin Solid Films*, 616 (2016) 270-278.
- [24] Priet B., Odemer G., Blanc C., Kévin G., Arurault L., Effect of new sealing treatments on corrosion fatigue lifetime of anodized 2024 aluminium alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 307 (2016) 206-219.
- [25] Camargo J.A.M., Voorwald H.J.C., Cioffi M.O.H., Costa M.Y.P., Coating residual stress effects on fatigue performance of 7050-T7451 aluminum alloy. *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2007) 9448-9455.
- [26] Suraratchai M., Limido J., Mabru C., Chieragatti R., Modelling the influence of machined surface roughness on the fatigue life of aluminium alloy. *Int. J. Fat.*, 30 (2008) 2119-2126.
- [27] Deng G., Nagamoto K., Nakano Y., Nakanishi T., Evaluation of the Effect of Surface Roughness on Crack Initiation Life, 12th International Conference on Fracture (ICF12), July 12-17, 2009, Ottawa, Canada.
- [28] Wiesner C., Kunzi H.U., Ilshner B., Characterization of the topography of turned surfaces and its influence on the fatigue life of AL-7075. *Mater. Sci. Eng. A*, 145 (1991) 151-158.
- [29] Saillard R., Viguier B., Odemer G., Pugliara A., Fori B., Blanc C., Influence of the microstructure on the corrosion behaviour of AA2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer. *Corros. Sci.*, 142 (2018) 119-132.
- [30] Bagaryatsky Y.A., Structural changes on aging Al-Cu-Mg alloys, in: *Dokl Akad SSSR*, 1952, pp. 397-559.
- [31] Li L., Swain G.P., Howell A., Woodbury D., Swain G.M., The formation, structure, electrochemical properties and stability of trivalent chrome process (TCP) coatings on AA2024. *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) C274-C283.
- [32] Harvey T.J., Hughes A.E., Hardin S.G., Nikpour T., Toh S.K., Boag A., McCulloch D., Horne M., Non-chromate deoxidation of AA2024-T3: Sodium bromate-nitric acid (20–60° C). *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 3562-3575.
-

- 
- [33] Petit J., Henaff G., Sarrazin-Baudoux C., Environmentally-assisted fatigue in the gaseous atmosphere, In: Environmentally-assisted fracture, In: Petit J, Scott P, Milne I, Ritchie RO, Karahaloo editors B, editors, Comprehensive structural integrity, Amsterdam, 6 (2003) 211-280.
- [34] Henaff G., Odemer G., Tonneau-Morel A., Environmentally-assisted fatigue crack growth mechanisms in advanced materials for aerospace applications. *Int. J. Fat.*, 29 (2007) 1927-1940.
- [35] Liu C.T., Lee E.H., McKamey C.G., An environmental effect as the major cause for room-temperature embrittlement in FeAl. *Scripta Metall. Mater.* 23 (1989) 875-880.
- [36] Elber W., The significance of crack closure, In: Damage tolerance in aircraft structures, ASTM STP 486, PA: American Society for Testing and Materials, Toronto, Ontario, Canada, Philadelphia, 1971; 230-242.
- [37] Lacroix L., Mécanismes de corrosion localisée de l'alliage d'aluminium 2024. Apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin (KFM) et des alliages modèles, Thesis of the University of Toulouse, 2008.





## LISTE DES FIGURES



## PARTIE 1

Figure 1-1 : Évolution de la production mondiale d'aluminium [5].	17
Figure 1-2 : Schéma des différentes étapes de mise en forme des alliages d'aluminium à durcissement structural.	19
Figure 1-3 : a) Diagramme binaire Al-Cu, b) chemin de solidification d'après le modèle de Scheil-Gulliver pour le cas d'un alliage Al-5wt.%Cu [9].	21
Figure 1-4 : Sept classes de précipités représentant les 82 000 domaines de composition différents dans l'alliage d'aluminium 2024 [15].	21
Figure 1-5 : a) Observation STEM de dispersoïdes dans l'alliage d'aluminium 2024 [18] et b) diagramme de phase binaire Al-Mn [23].	23
Figure 1-6 : Diagramme de phase binaire Al-Cu [6].	23
Figure 1-7 : Coupe isotherme à 200 °C d'un diagramme de phase ternaire Al-Cu-Mg [22, 27].	26
Figure 1-8 : Observation MET de la PFZ autour d'un joint de grains dans un alliage 2024 T3 [35].	27
Figure 1-9 : a) Images MET [32] et b) MET haute résolution [31] de précipités de phase S.	28
Figure 1-10 : Analyse de la précipitation dans un alliage AA2124 par RMN.	29
Figure 1-11 : Thermogramme DSC d'un alliage Al-Cu-Mg à une vitesse de chauffe de 10 °C/min [39].	30
Figure 1-12 : Propriétés mécaniques des différentes familles d'alliages d'aluminium [41].	30
Figure 1-13 : Micrographies MET de l'interaction dispersoïdes-dislocations dans un alliage 2024 T3 [28].	31
Figure 1-14 : a) Représentation des trois phases de la rupture ductile [45]. Faciès de rupture transgranulaire ductile d'un alliage 2024 : b) cupules se formant autour de précipités intermétalliques grossiers [46] et c) cupules se formant autour de dispersoïdes [47].	32
Figure 1-15 : Évolution de la dureté d'un alliage 2024 en fonction du type de vieillissement [49].	33

---

Figure 1-16 : Schémas de cohérence entre précipités et matrice [34].	34
Figure 1-17 : Mécanismes de franchissement des précipités par cisaillement ou par contournement d'Orowan en fonction du rayon moyen $R$ et de la fraction volumique $f$ des précipités [19, 34, 53, 54].	35
Figure 1-18 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à 25 °C [55, 56].	35
Figure 1-19 : Système d'oxyde bicouche sur de l'aluminium métallique [60].	37
Figure 1-20 : Défauts du film passif autour des particules intermétalliques grossières [41].	37
Figure 1-21 : a) Particules de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$ et b) particule de type Al-Cu-Mn-Fe dans l'alliage 2024 [61].	38
Figure 1-22 : Corrosion liée à la présence de particules intermétalliques grossières dans un alliage d'aluminium 2024 T3. a) Structure poreuse d'une particule de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$ après perte d'un élément d'alliage (20 h dans $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ M} + \text{AlO}_2^- 10^{-3} \text{ M}$ ) [64] ; et dissolution de la matrice autour b) de particules de phase S- $\text{Al}_2\text{CuMg}$ (après dissolution du magnésium) et b) autour de particules de type Al-Cu-Mn-Fe ( $\text{NaCl } 0,5 \text{ M}$ ) [65].	39
Figure 1-23 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'alliage 2024 T351 dans $\text{NaCl } 1 \text{ M}$ [66].	40
Figure 1-24 : Exemple d'une courbe de polarisation avec un potentiel de piqûre et un potentiel de repassivation [83].	42
Figure 1-25 : Mécanisme de corrosion par piqûres des alliages d'aluminium [60].	42
Figure 1-26 : Schématisation du mécanisme de corrosion intergranulaire de l'alliage 2024 [86].	44
Figure 1-27 : Défaut de corrosion intergranulaire en fonction de la direction de propagation [88].	45
Figure 1-28 : Effet de la vitesse de trempe sur la sensibilité à la corrosion localisée [89].	46
Figure 1-29 : Représentation schématique de la microstructure d'un alliage d'aluminium 2024 pour différents états métallurgiques : a) état T3, b) état sous-revenu et c) état revenu au pic ou sur-revenu [90].	48

---

---

Figure 1-30 : Évolution des propriétés mécaniques et de la tenue à la corrosion selon de la durée de revenu [93]. .....	48
Figure 1-31 : Micrographie de l'alliage d'aluminium 2024 T3 Référence en lumière polarisée après attaque électrochimique au réactif de Flick. Présentation de la méthode des intercepts linéaires. ....	52
Figure 1-32 : Micrographie de la surface de l'alliage d'aluminium 2024 T3 : a) avant attaque, b) après attaque au cérium et c) après seuillage sous ImageJ.....	53
Figure 1-33 : Micrographie d'un échantillon MET 2024 T3 Référence. a) Disque de 3 mm après attaque électrolytique et b) zoom au niveau de la zone transparente aux électrons. ....	54
Figure 1-34 : a) Schéma du montage à trois électrodes [93] et b) image d'une électrode de travail enrobée.....	56
Figure 1-35 : Géométrie d'une éprouvette de traction.....	57
Figure 1-36 : Courbe de traction et grandeurs caractéristiques. ....	59
Figure 1-37 : Schéma du laminage des tôles d'alliage d'aluminium. ....	61
Figure 1-38 : a) Histoire thermomécanique de la tôle épaisse AA2024 T351 ; b) microstructure de la tôle épaisse après attaque électrochimique au réactif de Flick. ....	62
Figure 1-39 : Taille de grains en fonction du taux d'écrouissage [94]. ....	62
Figure 1-40 : Longueur moyenne des grains en fonction des directions caractéristiques a) de la tôle du projet NEPAL et b) d'une autre tôle présente au laboratoire CIRIMAT. c) reconstitution de la morphologie des grains selon les directions caractéristiques (structure fibrée). ....	63
Figure 1-41 : a) Histoire thermomécanique de la tôle fine AA2024 T3 ; b) microstructure de la tôle fine après attaque électrochimique au réactif de Flick. ....	64
Figure 1-42 : Micrographie représentant la taille de grains après attaque au réactif de Flick pour les états a) Référence, b) Remis en solution et c) Revenu – 12h. d) Moyenne cumulée de la taille de grains dans la direction L pour les trois états métallurgiques (Référence, Remis en solution et Revenu – 12h).....	65

---

---

Figure 1-43 : Micrographie MEB de la répartition des précipités intermétalliques grossiers selon la direction L dans la tôle d'alliage 2024 T3.....	65
Figure 1-44 : Présentation de l'attaque au cérium. a) Micrographie MO avant attaque, b) micrographie MO après attaque et c) micrographie MEB après attaque. Les précipités non attaqués (entourés) ressortent plus clairs.....	66
Figure 1-45 : Taille des précipités intermétalliques grossiers dans la tôle d'alliage 2024 T3 : a) tous les précipités, b) précipités de phase S et c) précipités de type Al-Cu-Mn-Fe. En rouge est représenté la médiane et en violet la moyenne. ....	66
Figure 1-46 : Observations MET de la précipitation intergranulaire pour a) et b) la Référence et c) et d) l'échantillon Remis en solution. ....	68
Figure 1-47 : Observations MEB-FEG de la précipitation intergranulaire pour l'alliage 2024 T351 : a) sur le plan L / TL en surface, b) sur le plan L / TL au cœur et c) sur le plan TL / TC au coeur. ....	69
Figure 1-48 : Section isotherme d'un diagramme de phase ternaire pour un alliage Al-Cu-Mg à 190 °C réalisé à l'aide du logiciel ThermoCalc. ....	70
Figure 1-49 : Observations MEB-FEG de a) l'échantillon Référence (T3), ainsi que les échantillons revenus b) 1 heure (190-1) c) 12 heures (190-12) et d) 72 heures (190-72). Les échantillons ont été observés en tilt de 52 °, l'échelle dans la direction verticale doit donc être divisée par cos (38 °). 72	
Figure 1-50 : Observations MET en champ clair de a) l'échantillon Référence (T3), ainsi que les échantillons revenus : b) 190-1, avec un zoom de cet échantillon en c), d) 190-12, e) 190-48, f) 190-72 et g) 190-168. ....	74
Figure 1-51 : a) Observations MET haute résolution (HRTEM) d'un précipité intragranulaire pour l'échantillon revenu 12 heures à 190 °C (190-12) et b) transformée de Fourier (FFT) correspondante. c) Observations HRTEM d'un précipité intergranulaire pour l'échantillon 190-12 et d) FFT correspondante. e) Comparaison pour les deux précipités avec la base de données du logiciel CaRine. ....	75
Figure 1-52 : Dureté en fonction du plan d'analyse d'une tôle épaisse AA2024 T351. ....	76

---

Figure 1-53 : Évolution de la dureté a) en fonction de la durée de maturation et b) en fonction de la durée de revenu à 190 °C. Les traitements ont été réalisés à partir de la tôle 2024 T3. Les valeurs sont comparées à la littérature [49].	77
Figure 1-54 : Éprouvette d'aluminium 2024 T3 après un essai de traction à $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . a) Observation du fût de l'éprouvette. Observation du faciès de rupture au MEB a) en électrons secondaires (topographie) et b) en électrons rétrodiffusés (contraste chimique).	78
Figure 1-55 : Essais de traction à $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ - Influence a) de la profondeur de prélèvement et b) du plan d'analyse (tôle épaisse).	79
Figure 1-56 : Essais de traction - Influence de l'épaisseur de la tôle (comparaison tôle fine/tôle épaisse).	81
Figure 1-57 : Essais de traction - Influence de la remise en solution (comparaison des états métallurgiques T3 et T4).	82
Figure 1-58 : Essais de traction - Influence du revenu (comparaison des états métallurgiques T3 et T8).	83
Figure 1-59 : Évolution de deux caractéristiques mécaniques en fonction de la durée de revenu à 190 °C pour l'alliage d'aluminium 2024 T3 : a) $R_{p0,2\%}$ et b) $A_{\%}$ . Comparaison des données expérimentales avec la littérature [108, 109].	84
Figure 1-60 : Endommagement en corrosion après un balayage anodique dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 10^{-1} \text{ M}$ + $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ de l'alliage 2024 T3 a) Observation de la surface au MO et b) Observation en coupe au MEB.	86
Figure 1-61 : a) Corrosion au niveau d'un précipité de phase $\text{S-Al}_2\text{CuMg}$ et b) corrosion au niveau d'un précipité de type $\text{Al-Cu-Mn-Fe}$ (échantillon tilté).	87
Figure 1-62 : Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 T351 (tôle épaisse de 60 mm d'épaisseur) en fonction de la profondeur d'analyse. Les expériences ont été menées sur le plan L/TL dans une solution de $\text{NaCl } 0,5 \text{ M}$ .	88
Figure 1-63 : Courbes de polarisation pour deux nuances de l'alliage d'aluminium 2024. Étude comparative pour deux épaisseurs de tôles (60 mm et 3 mm). Les expériences ont été menées sur le plan L/TL en surface dans $\text{NaCl } 0,5 \text{ M}$ .	89

Figure 1-64 : Courbes de polarisation pour la tôle fine laminée à froid. Comparaison entre l'échantillon Remis en solution (T4) et l'échantillon de Référence T3. Les courbes ont été tracées à $0,07 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ . .....	90
Figure 1-65 : a) Suivis du potentiel de circuit ouvert pour la Référence, et les échantillons 190-1, 190-12 et 190-72. b) Comparaison des potentiels de corrosion en fonction de la durée de traitement de revenu à $190^\circ\text{C}$ . Les expériences ont été menées dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ . .....	91
Figure 1-66 : Courbes de polarisation pour la Référence, et les échantillons 190-1, 190-12 et 190-72. Les courbes ont été tracées à $0,07 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ . .....	92
Figure 1-67 : Micrographies optiques après polarisation anodique dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ pour a), b), c) la Référence, et les échantillons vieillis d), e), f) 190-1, g), h), i), 190-12 et j), k), l) 190-72.....	94
Figure 1-68 : Micrographies optiques après polarisation anodique dans $\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M} + \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ pour a) la Référence, et les échantillons vieillis b) 190-1, c) 190-12 et d) 190-72. ....	95

## PARTIE 2

Figure 2-1 : Observations par interférométrie spectroscopique de l'alliage d'aluminium 2024 a) avant et b) après traitement de mise en solution. Des observations MEB ont aussi été réalisées c) avant et d) après le traitement [116]. .....	102
Figure 2-2 : Analyse chimique de la couche d'oxyde développée sur l'alliage d'aluminium 2024 après un traitement de mise en solution [116]. ....	102
Figure 2-3 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium pur dans l'eau à $25^\circ\text{C}$ ; en rouge est représentée la droite $\text{pH} = 9$ en rapport avec l'alcalinité du bain de dégraissage [55, 56]. ....	106
Figure 2-4 : Photo de la surface d'un alliage d'aluminium 2024 T3 a) à la suite du décapage alcalin et b) après l'étape de blanchiment [134].....	107
Figure 2-5 : Micrographies MEB de la surface d'un alliage d'aluminium 2024 après dégraissage et décapage acide [138]. ....	110



Figure 2-6 : Rugosité d'une surface d'aluminium 2024 T3 avant et après différentes durées d'immersion dans un bain de décapage acide [143].	111
Figure 2-7 : Micrographie typique d'une surface d'aluminium 2024 T3 après un dégraissage alcalin et un décapage acide [139].	112
Figure 2-8 : Micrographies de la surface des échantillons après un dégraissage alcalin et un décapage acide pour a) un alliage 2024 T3 [139], b) un alliage AA6060-T6 [145] et c) un alliage AA7475-T651 [144].	113
Figure 2-9 : Schéma représentant la formation des "scalops" selon Caicedo-Martinez et al. [146].	113
Figure 2-10 : Micrographies de la surface pour l'alliage 2024 T3 après différents pré-traitements : a) dégraissage alcalin (180 s) + décapage acide (15 s) [147] et b) dégraissage alcalin (1min) + décapage acide (1 min) [140].	114
Figure 2-11 : Schéma représentant la formation des "scalops" selon Hughes et al. [148].	114
Figure 2-12 : Enrichissement en cuivre en surface pour un alliage 2024 T3 : a) profil XPS et b) cartographie EDX d'un échantillon poli et c) profil XPS et d) cartographie EDX d'un échantillon ayant subi un dégraissage alcalin et un décapage acide [139, 149].	115
Figure 2-13 : Spectres XPS du cuivre avant et après dégraissage alcalin sur un alliage d'aluminium 2024 [142].	116
Figure 2-14 : Diagrammes de Pourbaix de l'aluminium pur (à gauche) et du cuivre pur (à droite) dans l'eau à 25 °C ; en rouge est représentée la droite pH = 9 en rapport avec l'alcalinité du bain de dégraissage [55, 56].	116
Figure 2-15 : Effet du dégraissage alcalin. a) Vue générale de la surface après dégraissage Sococlean A3431 [142] et b) avant et c) après dégraissage Sococlean A3432 [138].	117
Figure 2-16 : Enrichissement en cuivre d'un alliage Al-1.3at%Cu après 15 minutes d'immersion dans une solution d'acide nitrique diluée [153].	118
Figure 2-17 : Facteur d'enrichissement en cuivre pour différentes compositions de bains de décapage acide [132].	119

Figure 2-18 : Deux études XPS de la surface d'un alliage d'aluminium 2024 T3 : a) les profils XPS en profondeur pour différentes conditions de pré-traitement [119] et les spectres XPS de la surface a) polie, b) dégraissée et c) décapée [138].	120
Figure 2-19 : Schéma de la ligne de pré-traitement utilisée.	122
Figure 2-20 : a) Schéma de la mesure AFM [156], b) comparaison des modes contact et tapping et c) interactions entre la pointe et l'échantillon [93].	123
Figure 2-21 : a) Micrographie MEB de la surface à la suite des pré-traitements [117], b) squelettisation de l'image, c) inversion des couleurs et d) mesure de la taille moyenne des "scalops" à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ.	125
Figure 2-22 : Schéma représentant le principe de la mesure XPS [138].	127
Figure 2-23 : Spectromètre XPS ESCALAB 250 [138].	128
Figure 2-24 : Exemple de spectres XPS : a) un spectre général et b) un spectre "haute résolution" pour un échantillon d'aluminium pur [142].	128
Figure 2-25 : Modèle utilisé pour le calcul des épaisseurs "d" des couches d'oxyde [138].	130
Figure 2-26 : a) Principe de bombardement d'une surface par un faisceau d'ions [160]. b) Principe de l'analyse par temps de vol (ToF) [138].	132
Figure 2-27 : Présentation du spectromètre ToF-SIMS 5 [138].	133
Figure 2-28 : Spectre général obtenu par XPS pour l'échantillon Référence poli.	135
Figure 2-29 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al <sub>2s</sub> obtenus par XPS pour l'échantillon Référence a) poli et b) dégraissé et décapé (désigné par DD).	136
Figure 2-30 : Profils Al <sub>2s</sub> <sup>+</sup> obtenus par ToF-SIMS pour l'échantillon Référence a) poli et b) dégraissé et décapé (DD).	138
Figure 2-31 : a) Micrographie MEB et b) image de la surface obtenue par AFM pour l'échantillon Référence à la suite des pré-traitements.	139
Figure 2-32 : Micrographies MEB a) de la matrice et b) à l'intérieur des trous laissés par les intermétalliques grossiers de l'échantillon Référence à la suite des pré-traitements.	139

Figure 2-33 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenu par XPS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution.....	141
Figure 2-34 : Profils Al <sub>2</sub> <sup>+</sup> obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution. ....	141
Figure 2-35 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p obtenu par XPS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution.....	142
Figure 2-36 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenus par XPS pour les échantillons a) Remis en solution et b) Remis en solution ayant subi un décapage à l'aide de l'XPS. ....	143
Figure 2-37 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p obtenus par XPS pour les échantillons a) Référence et b) Remis en solution ayant subi un décapage à l'aide de l'XPS. ....	143
Figure 2-38 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenus par XPS pour l'échantillon Remis en solution a) poli et b) dégraissé et décapé (désigné par DD). ....	144
Figure 2-39 : Profils Al <sub>2</sub> <sup>+</sup> obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons Référence et Remis en solution a) polis et b) dégraissés et décapés (DD).....	145
Figure 2-40 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du magnésium Mg2p obtenus par XPS pour les échantillons pré-traités a) Référence et b) Remis en solution. ....	146
Figure 2-41 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du cuivre Cu2p obtenus par XPS pour l'échantillon a) Référence DD et b) le spectre Auger associé. Résultats analogues pour l'échantillon Remis en solution DD : c) XPS et c) le spectre Auger associé. ....	148
Figure 2-42 : a) Exemple de courbes de voltampérométrie cyclique pour l'échantillon Référence et b) taux de cuivre électro-actif pour les échantillon Référence et Remis en solution en fonction des étapes de pré-traitement. ....	149
Figure 2-43 : Profils Al <sub>2</sub> <sup>+</sup> obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons a) Référence et b) Revenus – 12h.....	151

---

Figure 2-44 : Spectres à haute résolution en énergie du pic du cuivre Cu2p obtenus par XPS pour l'échantillon a) Référence et b) Revenu – 12h. Spectres Auger du cuivre associés pour l'échantillon c) Référence et d) Revenu – 12h. ....	152
Figure 2-45 : Évolution du taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons en fonction de la durée de revenu à 190 °C par voltampérométrie cyclique.....	153
Figure 2-46 : Spectres à haute résolution en énergie du pic de l'aluminium Al2s obtenu par XPS pour les échantillons pré-traités a) Référence et b) Revenu – 12h. ....	154
Figure 2-47 : Profils Cu <sup>+</sup> obtenus par ToF-SIMS pour les échantillons pré-traités a) Référence et b) Revenus – 12h.....	155
Figure 2-48 : Images obtenues par AFM de la surface des échantillons a) Référence et b) Revenu – 12h à la suite des pré-traitements. ....	155
Figure 2-49 : a) Spectres à haute résolution en énergie du pic du cuivre Cu2p obtenu par XPS pour les échantillons Référence et Revenus – 12h pré-traités et b) spectres Auger du cuivre associés. ....	157
Figure 2-50 : a) Taux de cuivre électro-actif en surface des échantillons Revenus en fonction des étapes de pré-traitement, b) zoom sur ces valeurs à la suite des pré-traitements et c) taux de cuivre électro-actif en fonction de la durée du traitement de revenu à 190 °C à l'issue des pré-traitements. ....	158
Figure 2-51 : Micrographies MEB de la surface des échantillons à la suite des pré-traitements : a) LC – Référence, b) LC – Surface, c) LC – Cœur et d) LC – Travers.....	159
Figure 2-52 : Comparaison du taux de cuivre électro-actif à la surface de deux tôles d'aluminium d'épaisseurs différentes en fonction de l'étape de pré-traitement : Tôle fine (Référence) et Tôle épaisse (plan L/TL Surface et Cœur ainsi que le plan Travers TL/TC). ....	160
Figure 2-53 : a) Taux de cuivre analysé par XPS sur une tôle épaisse d'alliage d'aluminium 2024 T351 ; les images ToF-SIMS de la répartition en cuivre à la surface d'un échantillon b) dégraissé et c) décapé [142]. ....	162
Figure 2-54 : Micrographies MEB montrant la réactivité des interfaces lors des pré-traitements : a) LF – Référence, b) LC – Surface, c) LC – Cœur et d) LC – Travers. ....	163

---

Figure 2-55 : Micrographie en coupe de l'échantillon de la tôle épaisse LC – Travers après les pré-traitements.....	164
Figure 2-56 : Schéma explicatif du protocole Traction pour Corrosion (TpC) [86]. ....	164
Figure 2-57 : Courbes de traction de l'échantillon Référence avant et après les étapes de pré-traitement.....	166
Figure 2-58 : a) Image AFM montrant la réactivité différente des grains au cours des étapes de pré-traitement sur l'échantillon Référence ; b) cartographie EBSD représentant la désorientation du réseau KAM sur l'échantillon Référence ; c) taille de grains de la tôle épaisse en fonction de la profondeur d'analyse. ....	167
Figure 2-59 : Micrographie MEB montrant la réactivité particulière des particules intermétalliques grossières pour le cœur du plan L/TL de la tôle épaisse.....	168
Figure 2-60 : Analyse EBSD d'un alliage d'aluminium 2024 T3 [173]. ....	169
Figure 2-61 : a) Cartographie EBSD représentant la désorientation du réseau (KAM) autour des particules intermétalliques grossières et b) Micrographie MET d'un dispersoïdes entouré d'un réseau de dislocations. ....	170

## PARTIE 3

Figure 3-1 : Schéma représentant l'action de $K_2ZrF_6$ dans les bains CCC [183]. ....	179
Figure 3-2 : Schéma représentant l'action des ions activateurs F- dans les bains CCC [183]. ....	180
Figure 3-3 : Schéma représentant l'action du ferricyanure sur la croissance des CCC [183]. ....	181
Figure 3-4 : Image AFM de la couche de conversion à base de chrome hexavalent formée sur un alliage d'aluminium 2024 T3 après 1 seconde d'immersion dans le bain de conversion [195]. ..	181
Figure 3-5 : Mesure du pH local sur une surface d'aluminium 2024 T3 avant, pendant (partie grise) et après le traitement de conversion TCP [212]. ....	184

---

Figure 3-6 : Évolution de l'OCP sur deux alliages d'aluminium 2024 T3 en fonction du temps d'immersion dans un bain de conversion à base de chrome trivalent : a) courbes totales et b) zoom sur la première minute d'immersion [167]. .....	185
Figure 3-7 : Schéma de la couche de conversion a) sur une surface lisse et b) sur une surface comportant de nombreux trous laissés par le déchaussement des particules grossières lors du décapage acide [143]. .....	186
Figure 3-8 : Micrographie MEB d'un précipité de phase S-Al <sub>2</sub> CuMg après un traitement CCC [217]. .....	187
Figure 3-9 : Images AFM de la couche CCC formée sur un précipité de type Al-Cu-Mn-Fe [202, 217]. .....	187
Figure 3-10 : Analyses EDX de la composition de surface après des traitements TCP dans différentes solutions pour un alliage de la série 7000 comportant des précipités riches en cuivre [218]. ....	188
Figure 3-11 : Micrographie MET de la couche CCC formée après 30 s d'immersion dans le bain [189, 221]. .....	189
Figure 3-12 : Micrographie MET d'une couche de conversion CCC formée sur un aluminium à haute pureté après 5s d'immersion [222]. .....	189
Figure 3-13 : Schématisation de l'influence de la redéposition du cuivre sur la formation et la croissance de la couche de conversion à base de cérium [224]. .....	190
Figure 3-14 : Profil ToF-SIMS en profondeur d'une couche de TCP formée sur un alliage d'aluminium 2024 T3 [138]. .....	192
Figure 3-15 : Analyses ToF-SIMS de la couche de TCP formée sur différentes parties de la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 T351 [168]. .....	193
Figure 3-16 : Mesure du potentiel libre dans Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M : comparaison entre un échantillon nu et un échantillon revêtu pour l'alliage d'aluminium 2024 T3 [225]. .....	194
Figure 3-17 : Courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 T3 nu, pré-traité et revêtu d'une couche TCP dans une solution diluée d'Harrison (NaCl 0,05 %pds + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,35 %pds) [211]. .....	195

---

Figure 3-18 : Résistance de polarisation mesurée dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M : comparaison entre un échantillon nu et un échantillon revêtu de l'alliage d'aluminium 2024 T3 [225].	195
Figure 3-19 : Courbes de polarisation, dans $\text{NaCl}$ 0,1 M, de l'alliage 2024 T3 en fonction de l'étape de post-traitement réalisée [227].	196
Figure 3-20 : Effet de l'eau oxygénée sur l'oxydation du chrome trivalent dans les couches TCP [227].	197
Figure 3-21 : Schéma de la ligne de traitement de conversion utilisée.	199
Figure 3-22 : Schéma d'un profilomètre optique interférentiel [99].	201
Figure 3-23 : Interférences entre deux ondes lumineuses après réflexion sur un échantillon revêtu d'après [233].	201
Figure 3-24 : Modification de la distance interfranges en fonction de l'épaisseur de la couche d'après [233].	202
Figure 3-25 : Repère de couleur CIE $L^*a^*b^*$ .	202
Figure 3-26 : Modification de la polarisation après réflexion sur une surface revêtue [238].	203
Figure 3-27 : Système électrochimique non-stationnaire soumis à une perturbation sinusoïdale $\Delta E$ [241, 242].	206
Figure 3-28 : Enceinte de brouillard salin ascott S120iS.	208
Figure 3-29 : Mesure du potentiel libre (OCP) de l'échantillon Référence dans le bain de conversion TCS.	210
Figure 3-30 : Micrographie de l'échantillon Référence a) après les pré-traitements, b) après 1 s dans le bain de TCS et c) après 3 s dans le bain de TCS.	211
Figure 3-31 : Profils ToF-SIMS de l'échantillon Référence revêtu : a) $\text{Al}_2^-$ , b) $\text{CrO}_2^-$ et $\text{ZrO}_2^-$ , c) $\text{AlO}_2^-$ et $\text{AlOF}^-$ ainsi que d) $\text{Cu}^-$ .	212
Figure 3-32 : Images ToF-SIMS représentant la répartition du a) $\text{CrO}_2^-$ et du b) $\text{ZrO}_2^-$ à la surface de l'échantillon Référence.	213

---

Figure 3-33 : Courbes intensité-potentiel montrant l'effet de la conversion chimique sur le comportement en corrosion de l'échantillon Référence. ....	214
Figure 3-34 : a) Diagramme de bode de l'échantillon Référence après 1 h d'OCP et b) évolution du module de l'impédance à basse fréquence ( $10^{-2}$ Hz) lors de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.....	215
Figure 3-35 : a) Circuit équivalent et évolution de la résistance de la couche de conversion et b) évolution de la résistance de la couche barrière au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.....	216
Figure 3-36 : Couleur des couches de conversion sur a) l'échantillon Référence et b) l'échantillon Remis en solution ; c) et d) les couleurs respectives modélisées dans le repère CIE $L^*a^*b^*$ . ....	217
Figure 3-37 : Comparaison des profils ToF-SIMS des échantillons Référence et Remis en solution : a) $Al_2^-$ , b) $CrO_2^-$ et $ZrO_2^-$ , c) $AlO_2^-$ et $AlOF^-$ ainsi que d) $Cu^-$ .....	218
Figure 3-38 : Comparaison du comportement en corrosion des échantillons Référence et Remis en solution : a) courbes de polarisation et b) évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.....	219
Figure 3-39 : OCP dans le bain de conversion en fonction de la durée de revenu.....	221
Figure 3-40 : a) Image de la couleur des couches de conversion en fonction de la durée de revenu avec b) la modélisation de la couleur dans le repère CIE $L^*a^*b^*$ . c) Évolution des coordonnées des couleurs en fonction de la durée de revenu.....	222
Figure 3-41 : Couleur d'une couche de silice sur du silicium en fonction de l'épaisseur [248]. ...	223
Figure 3-42 : Comparaison des profils ToF-SIMS des échantillons Référence et Revenu - 12h : a) $Al_2^-$ , b) $CrO_2^-$ et $ZrO_2^-$ c) $AlO_2^-$ et $AlOF^-$ ainsi que d) $Cu^-$ .....	224
Figure 3-43 : Images 2D et reconstructions 3D de la surface des échantillons revêtus par interférométrie en fonction de la durée de revenu.....	227
Figure 3-44 : Données expérimentales et modélisation de l'amplitude et du déphasage mesurés par ellipsométrie pour l'échantillon Référence. ....	229

---



---

Figure 3-45 : Modélisation des épaisseurs des couches de conversion en fonction de la durée de revenu par ellipsométrie. ....	230
Figure 3-46 : Micrographies des cross-sections des échantillons revêtus, après découpe FIB, en fonction de la durée de revenu. ....	231
Figure 3-47 : Évolution du potentiel libre des échantillons nus et revêtus dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de la durée de revenu. ....	232
Figure 3-48 : Comparaison du comportement en corrosion des échantillons Référence et Revenu - 12h : a) courbes de polarisation et b) module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz dans une solution de NaCl 0,5M.....	234
Figure 3-49 : Comparaison du comportement en corrosion des échantillons Référence et Revenu - 12h : a) dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $10^{-1}$ M + NaCl $10^{-3}$ M (SIE) et b) dans une solution de NaCl 0,86 M (BS).....	235
Figure 3-50 : a) Évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz en fonction de la durée de revenu au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M et b) synthèse des résultats après 21 jours d'immersion. ....	236
Figure 3-51 : a) Circuit équivalent [190] et évolution de la résistance de la couche de conversion en fonction de la durée de revenu et b) évolution de la résistance de la couche barrière en fonction de la durée de revenu au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.....	236
Figure 3-52 : Courbes de polarisation en milieu NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la tôle et de la profondeur de prélèvement. ....	240
Figure 3-53 : Évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement. ....	241
Figure 3-54 : Influence de l'étape de décapage sur l'évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement. ....	242
Figure 3-55 : Module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz après 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction du taux de cuivre électro actif en surface à la suite des étapes de pré-traitement (D = Dégraissage seul ; DD = Dégraissage + Décapage). ....	243

---

---

Figure 3-56 : Formation de la couche après une immersion de 3 secondes dans le bain de conversion TCS en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement.....	244
Figure 3-57 : Évolution du potentiel libre (OCP) dans le bain de conversion TCS en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement. ....	245
Figure 3-58 : Micrographies MEB de la couche de conversion vue en coupe après découpe FIB en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement. ....	246
Figure 3-59 : Observations de l'interface métal / couche de conversion en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement. ....	247
Figure 3-60 : a) Évolution de l'épaisseur de la couche de conversion en fonction du taux de cuivre électro actif en surface à la suite des étapes de pré-traitement et b) évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz après 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction de l'épaisseur de la couche de conversion.....	248
Figure 3-61 : Micrographies MEB de la surface des échantillons revêtus d'une couche de conversion et d'une couche de métallisation à l'or avant découpe FIB. ....	249
Figure 3-62 : a) micrographie MEB au niveau d'une joint de grain pour l'échantillon Référence et b) la cartographie EDX du cuivre associée.....	250
Figure 3-63 : Micrographies MEB montrant la réactivité particulière des joints de grains au cours du traitement de conversion.....	250
Figure 3-64 : Micrographies MEB de la formation de la couche de conversion au niveau des joints de grains, après 3 secondes d'immersion dans le bain de conversion TCS, en fonction de l'épaisseur de la tôle et du plan de prélèvement. ....	251
Figure 3-65 : Micrographies MEB des surfaces des échantillons revêtus d'une couche de conversion et d'une couche de métallisation à l'or : focus au niveau des particules intermétalliques grossières. ....	252
Figure 3-66 : Observations MEB de la couche de conversion en coupe, après découpe FIB, au niveau des particules intermétalliques grossières. ....	253

---

## ANNEXES

Figure A-1-1 : Évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M en fonction des conditions de stockage.....	287
Figure A-2-2 : Évolution du module de l'impédance à $10^{-2}$ Hz au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour les échantillons a) Référence, b) Remis en solution et c) Revenu - 12h.....	294
Figure A-2-3 : Durée de vie des échantillons, au brouillard salin, a) Référence b) Remis en solution et c) Revenu - 12h.....	296
Figure A-3-0: Design et dimensions d'une éprouvette de fatigue.....	299
Figure A-3-1: Characteristics of the different TCP steps.....	304
Figure A-3-2: Optical (a) and TEM (b, c) observations of AA2024-T3.....	305
Figure A-3-3: S-N curves of uncoated, deoxidised and coated samples of AA2024-T3.....	306
Figure A-3-4: Roughness map of a coated sample.....	307
Figure A-3-5: Rupture surface observations by SEM of uncoated AA2024-T3 after fatigue tests. Global view (a), crack propagation zone: rivers (b) and striation patterns (c) and shearing of IMCs on sample lateral surface (d). ....	308
Figure A-3-6: Fracture surface observations by SEM of deoxidised (a) and coated (b) AA2024-T3 after fatigue tests.....	309



## LISTE DES TABLEAUX



## PARTIE 1

Tableau 1-1 : Familles d'alliages d'aluminium selon l'élément d'alliage majoritaire. ....	18
Tableau 1-2 : Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 [8]. ....	19
Tableau 1-3 : Nomenclature et descriptif des principaux traitements thermomécaniques des alliages d'aluminium. ....	20
Tableau 1-4 : Phases favorisées en fonction du rapport de concentration Cu:Mg. ....	25
Tableau 1-5 : Paramètres de maille des phases S' et S. ....	27
Tableau 1-6 : Propriétés mécaniques des alliages d'aluminium 2024 en fonction de l'état métallurgique [48]. ....	32
Tableau 1-7 : Propriété protectrice des couches d'oxydes [57, 58]. ....	36
Tableau 1-8 : Potentiel de corrosion pour différentes phases dans NaCl 10 <sup>-2</sup> M [62]. ....	44
Tableau 1-9 : Composition chimique massique de l'alliage d'aluminium 2024 à l'état T3 et T351. ....	49
Tableau 1-10 : Taille et fraction surfacique des précipités grossiers pour les différents alliages de l'étude. ....	67
Tableau 1-11 : Caractéristiques mécaniques de la tôle épaisse en fonction du plan d'analyse. ....	78
Tableau 1-12 : Caractéristiques mécaniques en fonction de l'épaisseur de la tôle. ....	80
Tableau 1-13 : Influence de la mise en solution sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024. ....	81
Tableau 1-14 : Influence du revenu sur les caractéristiques mécaniques. ....	82
Tableau 1-15 : Valeurs de E <sub>corr</sub> dans NaCl 10 <sup>-2</sup> M extraites de la littérature [62]. ....	91

## PARTIE 2

Tableau 2-1 : Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde au cours des pré-traitements. .... 137

Tableau 2-2 : Évolution de la concentration en magnésium au cours du décapage acide [164]. 146

Tableau 2-3 : Taille moyenne des « scallops » en fonction du plan et de l'épaisseur de la tôle... 160

## PARTIE 3

Tableau 3-1 : Valeurs mesurées par spectrophotométrie pour les échantillons Référence et Remis en solution dans le repère CIE L\*a\*b\*. .... 217

Tableau 3-2 : Paramètres extraits des spectres d'impédance pour les différents échantillons revêtus après 1 heure, 7 jours et 21 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Le circuit équivalent utilisé est présenté en Figure 3-51a..... 238

## ANNEXES

Table A-3-1: Chemical composition of AA2024 (weight percent). .... 303

Table A-3-2: Tensile properties of uncoated and coated samples of AA2024-T3. .... 305

Table A-3-3: Roughness of uncoated, deoxidised and coated surfaces of AA2024-T3. .... 307







## RÉSUMÉ DE LA THÈSE

---

En réponse aux exigences de la réglementation REACH qui prévoit que les substances à base de chrome hexavalent devront être soumises à autorisation dès 2017, les industriels du secteur aéronautique mènent depuis plusieurs années des activités de recherche et développement de nouveaux procédés de traitement de surface moins néfastes pour l'environnement et la santé. Le travail prévu dans le programme de recherche NEPAL (Nouvelles Protections des ALuminiums) s'inscrit dans cette dynamique. Les traitements mettant en œuvre des composés à base de Cr(VI) sont destinés à disparaître dans un proche avenir ; ainsi de nouvelles formulations ont été développées parmi lesquelles des procédés de conversion à base de chrome trivalent.

Le projet de thèse vise à renforcer la robustesse de ces procédés en apportant des éléments de compréhension pour ce qui concerne la tenue à la corrosion des alliages d'aluminium revêtus de couches de conversion au chrome trivalent en relation avec leur état microstructural. Les travaux de thèse ont été développés sur une nuance d'alliage d'aluminium 2024, parmi celles les plus utilisées dans le secteur aéronautique. Plusieurs microstructures ont été considérées dans le but de modifier la distribution en éléments d'alliages majoritaires, le cuivre et le magnésium. La caractérisation fine de la microstructure et l'évaluation de la réactivité des échantillons dans les différents bains de traitement de conversion ont permis de mettre en évidence l'influence de la répartition du cuivre dans l'alliage, élément néfaste pour la croissance des couches de conversion lorsqu'il se trouve sous forme de précipités fins. Finalement, l'étude de deux tôles d'alliage d'aluminium d'épaisseurs différentes met en évidence l'influence de nouveaux paramètres microstructuraux tels que les joints de grains ou la précipitation grossière.

*Ce travail a été réalisé dans le cadre du **projet FUI NEPAL**. Le CIRIMAT a été financièrement soutenu par le **Ministère de l'Économie et de l'Industrie français** (BPI-France), la **Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée** et l'**Union Européenne** (FEDER/ERDF).*

**Mots clés** : Aluminium, AA2024, Corrosion, Conversion, Microstructure, Chrome Trivalent

## THESIS ABSTRACT

---

In reply to REACH regulation, which stipulates that hexavalent chromium substance shall be subject to authorization in 2017, manufacturers of aeronautic industries have performed, for several years, research and development of new surface treatments less harmful for the environment and health. The work planned in NEPAL (NEW Protections for ALminium) research program is part of this large program. The chromate-containing treatments, using Cr(VI) compounds, will disappear in the near future; new formulations have been developed including trivalent chromium conversion processes.

The thesis project aims to reinforce robustness of these processes by providing data useful for understanding the corrosion resistance of aluminium alloys coated with trivalent chromium coatings, in relation to their microstructural state. The thesis work was developed on a 2024 aluminium alloy, among those most used in the aeronautics sector. Several microstructures were considered in order to modify the distribution of major alloys elements, copper and magnesium. The fine characterization of the microstructure and the evaluation of the reactivity of the samples in the different conversion treatment baths highlight the influence of the copper distribution in the alloy, this alloying element being detrimental to the growth of the conversion coating when it is in the form of fine precipitates. Finally, the study of two sheets of aluminium alloy with different thicknesses reveals the influence of new microstructural parameters such as grain boundaries or coarse precipitation.

*This work was performed in the framework of the **NEPAL FUI project**. CIRIMAT was financially supported by the **French Ministry of Economy and industry** (BPI-France), the **Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée** and the **European Union** (FEDER/ERDF).*

**Keywords**: Aluminium, AA2024, Corrosion, Conversion, Microstructure, Trivalent Chromium